PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 22 — 15. November 1938 — Redaktionsschluß für Nr. 24 am 1. Dezember 1938 — 39. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

J. Stark und H. Verleger, Der Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation von Spektrallinien im magnetischen Feld. S. 763.

R. Ritschl und R. Siksna, Zusammenhang zwischen Verstärkung und Schwächung von Serien durch das elektrische Feld. S. 767.

K.-H. Grodde, Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten. S. 772.

A. Klemm, Kataphorese von Gasblasen. S. 783.

F. H. Müller, Theoretische Betrachtungen über die Gleichrichterwirkung. S. 793.

Besprechungen:

E. Eckert, Messung der Gesamtstrahlung von Wasserdampf und Kohlensäure in Mischung mit nichtstrahlenden Gasen bei Temperaturen bis zu 1300° C. S. 795.

P. Jordan, Die Physik des 20. Jahrhunderts. S. 795.

W. Uyterhoeven, Elektrische Gasentladungslampen. S. 796.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Winterhalbjahr 1938/39. S. 796.

Nachrichten. S. 798.

Nachtrag. S. 798.

ABHANDLUNGEN

Der Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation von Spektrallinien im magnetischen Feld

Von J. Stark und H. Verleger

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

1. Leitende Überlegungen

In einer früheren Mitteilung[1]) wurden Erscheinungen beschrieben, welche sich für die Lichtemission des Wasserstoffatoms aus dem Zusammenwirken der axialen Struktur seiner strahlungslosen Bewegungszustände, des elektrischen Feldes und des Kanalstrahlenstoßes ergeben; es zeigte sich nämlich, daß das Wasserstoffatom im elektrischen Felde eine axiale Einstellung erfährt, indem seine Achse entweder mit der Feldachse zusammenfällt oder um sie eine Präzessionsbewegung ausführt und zwar entweder auf der anodischen oder auf der kathodischen Feldseite; ferner wird die Häufigkeit der Bewegungszustände mit größerer Drehzahl der Präzessionsbewegung im Vergleich zu derjenigen mit kleinerer Drehzahl bei senkrechter Stellung von Kanalstrahlen und Feldachse durch den Kanalstrahlenstoß auf begegnende Gasmoleküle vergrößert; endlich ist unter diesen Versuchsbedingungen die parallel der Feldachse schwingende Intensität ($p\alpha$-Komponenten) der Linie H_α größer als die senkrecht dazu schwingende Intensität ($s\varepsilon$-Komponenten).

Diese neuen Erscheinungen wurden gefunden auf Grund folgender leitender Vorstellungen: Das Elektron ist ein Körper von axialer Struktur, welcher in seiner Figurenachse ein magnetisches Moment und einen Drehimpuls besitzt; es kann im Atom um eine ausgezeichnete Achse strahlungslose Drehbewegungen ausführen; diese Drehbewegungen sind der Grund für seine axiale Einstellung in bezug auf die Achse des elektrischen Feldes.

Es liegt nahe, diese Vorstellungen auch auf das Zusammenwirken von Atomstruktur, magnetischem Feld und Kanalstrahlenstoß anzuwenden und zu fragen, ob nicht auch in diesem Falle eine bestimmte axiale Einstellung der strahlungslosen Bewegungszustände des Elektrons in bezug auf die magnetische Feldachse erfolgt und der Kanalstrahlenstoß das Intensitätsverhältnis der elektrisch parallel dem Feld und der dazu senkrecht schwingenden Linienkomponenten ändert, insofern dieses Intensitätsverhältnis für den Fall der senkrechten Stellung von Kanalstrahlenachse und Feldachse ein anderes ist als für den Fall der parallelen Stellung der zwei Achsen.

Im Falle des elektrischen Feldes ist die axiale Einstellung der strahlungslosen Bewegungszustände eines Atoms, insonderheit des

[1]) J. Stark, R. Ritschl und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **39**, 503, 1938.

Wasserstoffatoms, in bezug auf die elektrische Feldachse bedingt durch das elektrische Moment zwischen Leuchtelektron und Atomrumpf, im Falle des magnetischen Feldes durch das magnetische Moment des Leuchtelektrons in erster Linie und durch das magnetische Moment des Atomrumpfes in zweiter Linie. Es sei der Einfachheit halber zunächst nur der Fall ins Auge gefaßt, daß das magnetische Moment des Atomrumpfes sehr klein ist im Vergleich zu demjenigen des Leuchtelektrons. Für diesen Fall sind zwei axiale Einstellungen des Elektrons im magnetischen Felde zu erwarten: erstens kann die Achse des magnetischen Momentes des Elektrons mit der Feldachse zusammenfallen (gleichaxiale Einstellung), es erzwingt dann das magnetische Feld keine Präzessionsbewegung des Elektrons um seine Feldachse, die Frequenz von Linien des Elektrons (*pa*-Komponenten in bezug auf das magnetische Feld) wird nicht geändert. Zweitens kann das Elektron mit seiner Achse unter der Wirkung des magnetischen Feldes eine strahlungslose Präzessionsbewegung um dessen Achse ausführen (geneigtaxiale Einstellung); die Frequenz der Linien des Elektrons aus Bewegungszuständen von dieser axialen Einstellung (*se*-Komponenten in bezug auf das magnetische Feld) erscheint dann um einen Betrag proportional der magnetischen Feldstärke geändert. Die gleichzeitige Lichtemission aus den zwei axialen Einstellungen von Leuchtelektronen in bezug auf die Achse des magnetischen Feldes liefert das normale Zeemantriplet. Ist für eine bestimmte Spektrallinie die Häufigkeit der gleichaxialen Einstellung von Elektron- und Feldachse (Intensität der *pa*-Komponenten) ebenso groß wie die Häufigkeit der geneigtaxialen Einstellung (Intensität der *se*-Komponenten), so sind die beiden Intensitäten gleich groß und die Spektrallinie erscheint bei Überlagerung von *pa*- und *se*-Komponenten infolge unzureichender Dispersion unpolarisiert.

Nun kann man sich die Frage vorlegen, ob es nicht Versuchsbedingungen gibt, unter denen die Häufigkeit der gleichaxialen Einstellung des Leuchtelektrons im Magnetfeld verschieden ist von der Häufigkeit der geneigtaxialen Einstellung. Diese Verschiedenheit der Häufigkeiten der zwei axialen Einstellungen muß sich dann darin ausdrücken, daß das Intensitätsverhältnis der *pa*- und der *se*-Komponenten einer Linie von 1 verschieden ist, also die Linie in der Überlagerung der zwei Intensitäten polarisiert erscheint. Derartige Versuchsbedingungen darf man für den Fall erwarten, daß die Spektrallinie von Kanalstrahlen emittiert wird, welche in einem Gas von geeignetem Druck verlaufen. Man kann nämlich in diesem Falle einmal die Kanalstrahlen senkrecht zur magnetischen Feldachse verlaufen, also den Kanalstrahlenstoß auf die Bewegungszustände des axial eingestellten Leuchtelektrons senkrecht zur Feldachse wirken lassen, oder man kann die Kanalstrahlen parallel zum magnetischen Feld laufen und ihren Stoß parallel zur Feldachse auf die Bewegungszustände des Leuchtelektrons wirken lassen. In jenem Fall mag der Kanalstrahlenstoß die Häufigkeit der geneigtaxialen Einstellung im Vergleich zur gleichaxialen Einstellung vergrößern und damit die Gesamtintensität einer Linie im Sinne des Überwiegens der Intensität der *se*-Komponenten polarisieren. Umgekehrt mag der Kanalstrahlenstoß im zweiten Falle die Häufigkeit der gleichaxialen Einstellung vergrößern und damit die Gesamtintensität der Linie im Sinne eines Überwiegens der Intensität der *pa*-Komponenten polarisieren.

Aus der vorstehenden Überlegung ergibt sich folgende experimentelle Aufgabe: Untersuchung der Polarisation von Spektrallinien, welche von Kanalstrahlen beim Laufen durch ein anderes Gas in einer Achse senkrecht zur Kanalstrahlenachse und senkrecht zur Achse eines übergelagerten magnetischen Feldes emittiert werden, und zwar für den Fall, daß Kanalstrahlenachse und Feldachse senkrecht zueinander stehen (queraxiale Überlagerung), und für den Fall, daß die zwei Achsen zusammenfallen (längsaxiale Überlagerung). Unter diesen Bedingungen tritt in beiden Fällen die bekannte Wirkung des magnetischen Feldes auf eine Spektrallinie ein, welche sie in bezug auf die Feldachse in *pa*- und *se*-Komponenten (im einfachsten Falle Zeemantriplet im Quereffekt) zerlegt. Dieser Zeemaneffekt ist auch dann vorhanden, wenn die Dispersion des verwendeten Spektrographen so klein ist, daß er die Zeemankomponenten einer Linie nicht trennt, diese also als einfache Linie erscheinen läßt; wird die Linie mittels eines Kalkspathromboeders oder einer Wollastonplatte in einen *pa*- und einen *se*-Teil zerlegt, so enthält jener die *pa*-Komponenten, dieser die *se*-Komponenten in gleicher spektraler Breite.

Außer dieser Wirkung des magnetischen Feldes auf die Frequenz einer Linie tritt bei der gestellten experimentellen Aufgabe noch eine zweite Wirkung des Magnetfeldes ins Spiel, welche für die Art und Zahl der Kanalstrahlenstöße auf begegnende Moleküle von Bedeutung ist. Es kann nämlich das Magnetfeld die Zahl der freien Elektronen im Kanalstrahlenbündel durch seine ablenkende Wirkung vergrößern oder verkleinern und damit das Maß der Wirkung von Begegnungen (Zusammenstöße) der Kanalstrahlen mit freien Elektronen verändern. Auf die Wirkung dieser Begegnungen der Kanalstrahlen

mit freien Elektronen ist nach früheren Untersuchungen[1]) die Polarisation der Emission von bewegten Linien von Kanalstrahlen in erster Linie zurückzuführen; es stellt sich nämlich infolge dieser Begegnungen ein gewisses Maß von axialer Ordnung der Kanalstrahlenatome in bezug auf ihre Geschwindigkeitsachse her und die Folge dieser axialen Ordnung ist eine teilweise Polarisation der Spektrallinien der Kanalstrahlenatome; in den meisten der bisher untersuchten Fälle überwiegt die parallel der Strahlenachse schwingende elektrische Intensität[2]), in anderen Fälle indes umgekehrt die senkrecht dazu schwingende Intensität[3]). Es ist zu beachten, daß bei dieser Polarisation von Spektrallinien durch Kanalstrahlenstöße keine Frequenzänderung der Linien auftritt. Wird ein magnetisches Feld über ein Kanalstrahlenbündel gelagert, so stellt es ohne Rücksicht auf jene Polarisation und die ihr zugrunde liegende axiale Ordnung der Kanalstrahlenatome die ihm entsprechenden *pa*- und *se*-Komponenten her und die dann auftretende Polarisation der Gesamtintensität einer Spektrallinie gibt das Verhältnis der Intensität der *pa*-Komponenten zur Intensität der *se*-Komponenten im magnetischen Feld. Wenn nun auch die Polarisation durch Kanalstrahlenstöße ohne magnetisches Feld nicht in einem unmittelbaren Zusammenhang steht mit der Polarisation im magnetischen Feld, so haben die Kanalstrahlenstöße auf freie Elektronen, welche jene Polarisation verursachen, doch einen Einfluß auf die Polarisation im Magnetfeld, insofern sie an der axialen Einstellung in diesem mitwirken und je nach der Lage ihrer Achse zur Feldachse die Häufigkeit der gleichaxialen oder der geneigtaxialen Einstellung vergrößern oder verkleinern können.

Die vorstehende Wirkung eines Magnetfeldes auf die freien Elektronen in einem Kanalstrahlenbündel muß man im Auge behalten, wenn man den Effekt des Kanalstrahlenstoßes auf die Polarisation von Spektrallinien im magnetischen Felde in seiner Abhängigkeit von der Feldstärke, dem Gasdruck und der Lage der Feldachse zur Kanalstrahlenachse verstehen will.

2. Verfahren

Der vermutete Effekt des Kanalstrahlenstoßes war für die bewegte Emission der Kanalstrahlenatome zu erwarten, da sich an diesen durch ihre aufeinanderfolgenden Begegnungen mit Gasmolekülen, insonderheit mit freien Elektronen die Wirkung auf ihre axiale Einstellung summieren kann. Gemäß dieser Erwartung wurden zur getrennten Untersuchung von bewegter und ruhender Emission von Wasserstoff- und Heliumlinien *H*-Kanalstrahlen in Helium oder *He*-Kanalstrahlen in Wasserstoff zum Verlaufen gebracht. Es waren also der Raum zur Erzeugung der Kanalstrahlen und der Raum ihrer bewegten Emission im fremden Gas durch einen Kanal von 5 cm Länge und 0,01 cm² Querschnitt sowie durch eine in seiner Mitte liegende Pumpkammer von 3 cm Länge voneinander getrennt; zur Absaugung der aus den zwei Räumen in die Pumpkammer strömenden Gase dienten zwei vierstufige Stahldiffusionspumpen. Die Emissionsrichtung stand in unseren Untersuchungen immer senkrecht zur Achse des magnetischen Feldes; es wurde also der Quereffekt des magnetischen Feldes beobachtet. Das Kanalstrahlenbündel und der Spektrographenspalt, auf den es abgebildet wurde, standen lotrecht. Für den Fall des Kanalstrahlenstoßes senkrecht zur Feldachse mußte darum ein waagrechtes Magnetfeld verwendet werden, für den Fall des Kanalstrahlenstoßes parallel der Feldachse ein lotrechtes Feld. Dieses wurde erzeugt mit einem großen Weißschen Elektromagneten, in dessen eine Spule koaxial die Kanalstrahlenröhre eingesetzt war, jenes mit einem Kohlschen Elektromagneten, der auf dem ihn tragenden Tische mit Hilfe von Schienen und Rollen verschoben werden konnte, so daß er einmal die 0,7 cm dicke Röhre, in der die Kanalstrahlen verliefen, zwischen seine Pole faßte und das andere Mal von der Röhre fortgeschoben war (Feldstärke Null).

Ein abgegrenztes 3 mm langes Stück des Kanalstrahlenbündels wurde durch ein Kalkspatrhomboeder im Verhältnis 1:1 scharf auf den Spektrographenspalt so abgebildet, daß das elektrisch parallel dem Kanalstrahlenbündel schwingende Bild und das senkrecht dazu schwingende Bild möglichst genau übereinander lagen. Sorgfältig mußte darauf geachtet werden, daß vor allem im Falle des waagrechten Feldes bei Bewegung des Elektromagneten oder infolge einer magnetischen Verschiebung der durch Eisenumhüllung magnetisch geschützten Röhre keine Verschiebung des abgebildeten Stückes der Kanalstrahlen eintrat. Denn dadurch wären unter Umständen die zwei polarisierten Bilder auf dem Spalt ungleich verschoben und in ihrem Intensitätsverhältnis geändert worden. Um in dieser Hinsicht nachzuprüfen, daß der beobachtete Effekt nicht durch diese Fehlerquelle vorgetäuscht wurde, haben wir vor allem für

[1]) J. Stark, R. Ritschl und H. Bomke, Physik. Zeitschr. **37**, 427, 1936; J. Stark und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **38**, 357, 1937.
[2]) J. Stark und M. Schön, Physik. Zeitschr. **37**, 431, 1936.
[3]) H. Angenetter und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **39**, 328, 1938.

H-Kanalstrahlen in Helium den Spektrographenspalt so weit geöffnet, daß die ganze Breite des Kanalstrahlenbildes von ihm aufgenommen wurde, so daß selbst eine etwa auftretende geringe Verschiebung der Röhre das Intensitätsverhältnis der beiden polarisierten Bilder nicht hätte ändern können.

Zur Ermittlung des Verhältnisses der elektrisch parallel dem Magnetfeld schwingenden Intensität $I\not p$ einer Spektrallinie zur senkrecht dazu schwingenden Intensität Is bedienten wir uns der in früheren Untersuchungen[1]) ausgearbeiteten und bewährten Methode. Es wurden dabei nur Normalschwärzungen berücksichtigt. Die Apparatpolarisation stellten wir hierbei in der Weise in Rechnung, daß wir an den Ort des abgebildeten Kanalstrahlenbündels einen Streifen weißen Papieres brachten und diesen mit dem unpolarisierten Licht einer *He*-Geißlerröhre zur Herstellung gleich intensiver $\not p$- und s-Emissionen beleuchteten. Nachdem festgestellt war, daß die ruhenden Linien den neuen Effekt nicht in merklichem Maße zeigen, haben wir in einigen Messungen ruhende Linien zur Ermittlung der Apparatpolarisation benützt.

Um noch keine merkliche Aufspaltung der s-Komponenten im Zeemaneffekt zu erhalten, verwendeten wir den Steinheilschen Spektrographen GH mit einem Prisma und Objektiven von kleiner Brennweite. Der Kathodenfall zur Herstellung der Kanalstrahlen betrug zumeist 20000 Volt.

3. Ergebnisse

In der Zahlentafel I sind die Werte zusammengestellt, welche wir für das Verhältnis der Intensität $I\not p$ parallel zur Intensität Is senkrecht zum Magnetfeld für eine Feldstärke von 10000 Gauß bei 0,1 mm Druck des durchlaufenen Gases erhalten haben. In ihr ist außer *H*- und *He*-Linien die C^+-Linie 4267 (aus Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe) enthalten und zwar nur für den Fall der Koaxialität von Feld und Kanalstrahlen; in den Spektrogrammen für die queraxiale Stellung erschien sie nicht, weil in diesem Falle die C^+-Strahlen durch das magnetische Feld aus dem Kanalstrahlenbündel herausgelenkt wurden.

Wie aus der untenstehenden Zahlentafel zu entnehmen ist, gilt für alle untersuchten bewegten Linien der Satz: Durch den Stoß von Kanalstrahlen auf begegnende Gasmoleküle bei senkrechter Stellung von Kanalstrahlen- und magnetischer Feldachse ist die senkrecht zur Feldachse schwingende Intensität größer als die parallel zu ihr schwingende Intensität; umgekehrt ist bei paralleler Stellung von Strahlen- und Feldachse die parallel schwingende Intensität größer. Gemäß den zugrundeliegenden Vorstellungen vergrößert also der Kanalstrahlenstoß bei senkrechter Stellung von Strahlen- und Feldachse die Zahl der geneigtaxialen Einstellungen des Leuchtelektrons zur Feldachse im Verhältnis zur Zahl der gleichaxialen Einstellungen; umgekehrt vergrößert er bei paralleler Stellung von Strahlen- und Feldachse die Zahl der gleichaxialen Einstellungen des Leuchtelektrons im Verhältnis zu den geneigtaxialen Einstellungen.

Erwähnt sei, daß schon in einer früheren Untersuchung[2]) gefunden wurde, daß bei paralleler Stellung von Strahlen- und Feldachse für einige Wasserstoff- und Heliumlinien $I\not p$ größer als Is sich ergab. Doch war das Augenmerk jener Untersuchung auf die Vergrößerung der Polarisation des Kanalstrahlenlichtes infolge der Vergrößerung der Zahl der freien Elektronen im

Zahlentafel I

Element und Linie		Durchlaufenes Gas	Intensität $I\not p$ parallel Magnetfeld / Intensität Is senkrecht Magnetfeld	
			Stoß ⊥ Feld	Stoß ∥ Feld
H	H_α	Helium	0,75	1,23
	H_β		0,79	1,26
	H_γ		0,81	1,18
He	5876	Wasserstoff	0,70	1,20
	5016		0,89	—
	4922		0,88	—
	4472		0,89	1,13
	4026		—	1,22
	3889		0,89	1,17
C^+	4267	Helium	—	1,38

1) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, S. 63. Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927.

2) J. Stark, R. Ritschl und H. Bomke, Physik. Zeitschr. **37**, 427, 1936.

Kanalstrahlenbündel und ihrer Begegnungen mit den Kanalstrahlatomen durch das Magnetfeld gerichtet. Bei dem untersuchten Effekt überlagern sich zwei Wirkungen des Magnetfeldes: die Einstellung der Achse des Leuchtelektrons in bezug auf die Feldachse und die Veränderung der Zahl der freien Elektronen im Kanalstrahlenbündel und damit ihrer Begegnungen mit den Kanalstrahlatomen. Bei paralleler Stellung von Strahlen- und Feldachse wächst die zweite Wirkung mit steigender Feldstärke bis zu 20000 Gauß; dagegen nimmt sie bei senkrechter Stellung von Strahlen- und Feldachse unter unseren Bedingungen (geringe Inhomogenität des Feldes) nur etwa bis 10000 Gauß zu, wie aus der Zahlentafel II zu ersehen ist.

Zahlentafel II

Feldstärke in Gauß	Ip/Is		
	H_α	H_β	H_γ
0	0,84	0,92	0,98
5000	0,81	0,85	0,87
10000	0,75	0,79	0,81
20000	0,75	0,79	0,84

Gemäß den obigen Darlegungen kommt der neue Effekt durch eine Wiederholung von Stößen eines Kanalstrahlenatoms bei Begegnungen mit Gasmolekülen insonderheit mit freien Elektronen zustande. Es war darum zu erwarten, daß die Größe des Effektes von dem Druck des durchlaufenen Gases abhängt. Dies ist in der Tat der Fall, wie aus der Zahlentafel III zu entnehmen ist.

Zahlentafel III

Druck in mm	Ip/Is (Feldstärke 10000 Gauß)	
	Stoß ⊥ Feld H_β	Stoß ∥ Feld H_α
0,20	—	1,28
0,15	0,75	1,24
0,10	0,79	1,26
0,07	0,79	1,18
0,04	0,82	1,09
0,01	0,88	1,06

Gemäß der vorstehenden Zahlentafel nimmt die Abweichung des Wertes Ip/Is von Eins mit sinkendem Druck ab, so daß der Polarisationseffekt des Kanalstrahlenstoßes bei einem Gasdruck unter 0,01 mm nur mehr gering ist. Hiermit steht in Übereinstimmung die Erscheinung, daß für die ruhenden Linien, welche an den ruhenden Gasmolekülen durch den Kanalstrahlenstoß zur Emission gebracht werden, das Verhältnis Ip/Is nicht oder nur sehr wenig von Eins verschieden ist.

Bei der Durchführung der vorstehenden Untersuchung wurden wir in dankenswerter Weise von den technischen Sekretären Lesche und Stenzel unterstützt.

Berlin-Charlottenburg, September 1938.

(Eingegangen 10. Oktober 1938)

Zusammenhang zwischen Verstärkung und Schwächung von Serien durch das elektrische Feld[1])

Von R. Ritschl und R. Siksna

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

1. Einleitung

Schon in den grundlegenden Arbeiten hat J. Stark mit seinen Mitarbeitern im Aachener Institut neben der Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld auch andersartige Einflüsse des Feldes auf die Spektren beobachtet. Unter diesen Erscheinungen sei hier das von J. Koch[2]) beobachtete Auftreten neuer Linien im Heliumspektrum erwähnt, das den ohne Feld nicht erscheinenden p–p-Übergängen zugeschrieben werden muß. Entsprechende Linien hat Stark[3]) auch bei Lithium entdeckt und bei diesen eine sehr große Abhängigkeit der Intensität von der Feldstärke festgestellt.

N. Bohr[4]) und W. Pauli[5]) haben eine Theorie entwickelt, die in erster Annäherung eine Abhängigkeit der Koch-Starkschen Linien vom Quadrat der Feldstärke erwartet.

Später haben T. Takamine und W. Werner[6]) und J. M. Dewey[7]) experimentell eine quadratische Feldabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses zwischen im Feld erzwungenen und vom Feld möglichst unbeeinflußten Linien gefunden. Die von diesen Autoren verwendeten Feldstärken bleiben allerdings unter 15 bzw. 25 kV/cm.

Rechnungen mit Hilfe der Quantenmechanik über die Frequenz- und Intensitätsänderungen

1) Vorgetragen auf dem 14. Deutschen Physiker- und Mathematikertag in Baden-Baden, im September 1938.

2) J. Koch, Ann. d. Phys. **48**, 98, 1915.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. **48**, 210, 1915.

4) N. Bohr, Schriften der dän. Ges. der Wiss. **8** (IV), 1, 1919.

5) W. Pauli, Math.-Phys. Mitt. der dän. Ges. der Wiss. **7**, 3, 1925. Siehe auch Handbuch der Physik **23**, 247.

6) T. Takamine und W. Werner, Naturwiss. **14**, 47, 1926.

7) J. M. Dewey, Phys. Rev. **28**, 108, 1926.

der Übergänge $2S-4Q$, $2S-5Q$, $2P-4Q$ und $2P-5Q$ bei Para- und Orthohelium hat J. S. Foster[1]) ausgeführt. Neben einem Anwachsen der Intensität mit steigender Feldstärke bei einigen Linien findet er bei anderen auch eine Abnahme der Intensität und kann dies qualitativ durch beigefügte Lo-Surdo-Aufnahmen bestätigen.

Daß im Felde nicht nur neue Linien auftreten, sondern auch Linien im Felde eine Schwächung erfahren, ist ebenfalls frühzeitig in Starks Institut erkannt worden. Der erste Nachweis einer Schwächung ist von H. Lüssem[2]) erbracht worden, der eine Abnahme der Intensität der Linie $2P-3D$ des Lithiums im Vergleich zur Intensität der Linie $1S-2P$ festgestellt hat.

Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen hat Stark in seinem Artikel über den Starkeffekt im Handbuch der Experimentalphysik[3]) folgende Vorstellung über die Energieverhältnisse bei solchen Vorgängen entwickelt:

„Die Lichtenergie, welche unter der Wirkung des elektrischen Feldes in Frequenzen der verstärkten Serien zur Ausstrahlung kommt, kann nicht der Energie des elektrischen Feldes entstammen, sondern kommt offenbar aus derselben Quelle wie diejenige Energie, welche in den Frequenzen der auch ohne elektrisches Feld erscheinenden Serien ausgestrahlt wird. Die Wirkung des Feldes besteht demnach darin, daß die für die Ausstrahlung zur Verfügung stehende Energiemenge auf die Frequenzen der am Atom möglichen Serien anders als ohne das elektrische Feld verteilt wird; das Teilungsverhältnis ändert sich mit der Feldstärke. Die Zunahme der Intensität in den Frequenzen der verstärkten Serien muß begleitet sein von einer Abnahme der Intensität in anderen Serien. In Verfolgung dieses Gedankens liegt es auf Grund der oben dargestellten Serienlehre nahe, nicht die Serien in ihrer Gesamtheit, sondern die Glieder gleicher Nummer der in Betracht kommenden Serien hinsichtlich ihres Intensitätsverhältnisses in Abhängigkeit von der Feldstärke zu vergleichen."

2. Problemstellung

Zum Zweck einer experimentellen Prüfung des Problems haben wir unserer Untersuchung folgende Fragestellung zugrunde gelegt: In welcher Weise hängt die Intensität der von einem gemeinsamen angeregten Energiezustand eines Atoms aus möglichen erlaubten und im Feld erzwungenen Übergänge von der Feldstärke ab?

Zu einer vollständigen Beantwortung der aufgeworfenen Frage wäre es nötig, die Intensität aller von einem höheren Niveau ausgehenden Linien zu messen. Man könnte z. B. daran denken, die vom Zustand $3p$ des Orthoheliums ausgehenden Linien $1s-3p$, $2s-3p$, $3s-3p$ photometrisch zu summieren und festzustellen, ob diese Summe im elektrischen Feld um den Betrag der Intensität der Linie $2p-3p$ geschwächt wird.

Wegen der großen Wellenlängen- und Intensitätsunterschiede der angeführten Übergänge ließe sich dieser Vergleich nur unter großen Schwierigkeiten durchführen. Wir haben deshalb unsere Messungen auf zwei stärkere Linienpaare des Orthoheliums beschränkt, die sich durch ihre Intensität und ihr Verhalten im elektrischen Feld als besonders brauchbar für Messungen erwiesen. Wir können so zwar den Vergleich der Energie nicht quantitativ durchführen, erhalten aber doch einen für das Verhalten der erlaubten und verbotenen Übergänge charakteristischen Ausschnitt aus dem Gesamtvorgang. Als günstigste Linien wählten wir die Orthoheliumlinien $2s-4p$, 3187 Å und $2p-4p$, 4518 Å mit gemeinsamem oberem Niveau $4p$ sowie die Linien $2s-5p$, 2945 Å und $2p-5p$, 4046 Å mit gemeinsamem oberem Niveau $5p$ aus. Vom Parheliumsystem konnten wir noch die Linie $2S-4P$, 3965 Å, messen.

3. Versuchsanordnung

Das Kanalstrahlrohr bestand aus zwei konzentrischen, voneinander isolierten Metallzylindern (Anode und Kathode), die durch Wasser gekühlt waren, so daß hohe Belastbarkeit (20 mA bei 15 kV) erzielt wurde. Im Entladungs- und Beobachtungsraum herrschte der gleiche Heliumdruck (etwa 0,1 mm Hg). Feldraum und Entladungsraum waren durch einen Schlitz von 0,5 × 5 mm² Querschnitt und 20 mm Länge voneinander getrennt. Die Feldanordnung zeigt schematisch die Abb. 1. Die Kraftlinien wurden in die Kanalstrahlrichtung gelegt, damit nicht durch Einschaltung des Feldes freie Ladungsträger seitlich aus der Kanalstrahlbahn herausgezogen und so die Anregungsbedingungen verändert werden konnten. Die Feldelektrode E war in einem Quarzzylinder gehalten und wurde auf negative Spannung gegen die geerdete Kathode gebracht. Das Ende der den Kanal führenden Düse aus Aluminium war in Beobachtungsrichtung auf eine Länge von 1 mm aufgeschlitzt, so daß sich an das Bild des im Feld verlaufenden Kanalstrahlstückes ein solches des im feldfreien Raum laufenden Kanalstrahles anschließt. Diese Anordnung dient zum exakten

1) J. S. Foster, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 137, 1928.
2) H. Lüssem, Ann. d. Phys. **49**, 865, 1916.
3) J. Stark, Handbuch der Experimentalphysik **21**, 456, 1927.

Vergleich der Intensitäten mit und ohne elektrisches Feld (vgl. Abschnitt 4). Die Feldstärke wurde aus dem Verhältnis Spannung/Abstand ermittelt, der genaue Wert des Abstandes wurde durch Aufnahme des Starkeffektes von H_β und H_γ bestimmt.

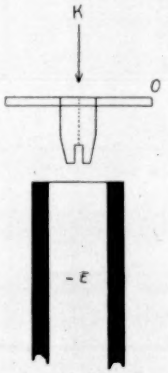


Abb. 1. Feldanordnung.

Als Spektrographen dienten für die ultravioletten Linien ein mittlerer Quarzspektrograph von Hilger, für die im Glasgebiet liegenden Linien der große Steinheilsche Spektrograph mit kurzer Brennweite und einem bzw. drei Prismen. Die Belichtungszeiten betrugen im ersten Fall 1–2 Stunden, im letzteren 15–30 Minuten. Es wurde mit relativ breitem Spalt gearbeitet (0,3 mm), da keine Aufspaltungen gemessen werden sollten und für die photometrische Registrierung zu schmale Linien nicht günstig sind. Die Aufnahmen wurden auf Perutz-Superrapid- (im *UV*) und auf Agfa-Ultraspezialplatten gemacht.

4. Photometerverfahren

Zur Intensitätsmessung wandten wir folgendes Verfahren an. Für die Linien 2945 Å, 3187 Å und 3965 Å machten wir auf jede Platte mit der gleichen Belichtungszeit eine Aufnahme des Kanalstrahls (Feldraum und Schlitz) mit angelegtem Feld, eine Aufnahme ohne Feld und eine Aufnahme des Stufenabschwächers. Dieser war ein 5stufiger Quarzkeil von Zeiß und wurde von einem Helium-Geißlerrohr mit Quarzfenster über eine Quarzmattscheibe gleichmäßig beleuchtet und durch eine Quarzlinse auf den Spektrographenspalt abgebildet. Die so erhaltenen Schwärzungsmarken wurden mit dem Zeißschen Registrierphotometer längs der Linien registriert und aus den Schwärzungen und den Durchlässigkeitsverhältnissen des Stufenkeils die Intensitäts-Schwärzungskurven ermittelt. Die Kanalstrahlspektren wurden ebenfalls im Registrierphotometer registriert und zwar quer zu den Linien für den Feldraum und für den Schlitz, sowohl für die Feldaufnahme wie für die feldfreie Aufnahme. Mit Hilfe der Intensitäts-Schwärzungskurven wurden dann aus den Schwärzungen die Intensitäten der Linien an den den verschiedenen Stellen des Kanalstrahls entsprechenden Orten in willkürlichen Einheiten bestimmt. Aus diesen Intensitäten wurde das Verhältnis $I_{KF}:I_{KO}$ gebildet (I_{KF} = Intensität im Kanalstrahl (Feldraum) mit angelegtem Feld; I_{KO} dasselbe bei abgeschaltetem Feld), das die gesuchte Veränderung der Linienintensität gibt. Um die Verschiedenheiten der nacheinander ausgeführten Aufnahmen auszugleichen, wurde dies Verhältnis mit dem Verhältnis $I_{SO}:I_{SF}$ multipliziert (I_{SO} = Intensität im Schlitz bei abgeschaltetem Feld, I_{SF} = Intensität im Schlitz mit angelegtem Feld). Dann ist die Änderung:

$$I_F : I_O = (I_{KF} : I_{KO}) \cdot (I_{SO} : I_{SF}) .$$

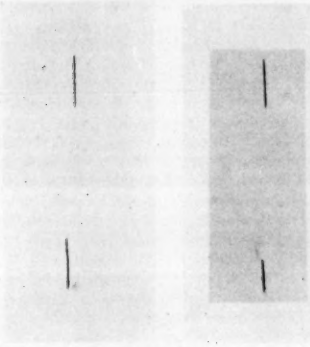
Für die nur im Feld auftretenden Linien 4046 Å und 4518 Å kann dieses Verfahren nicht angewandt werden, da sie weder im Schlitz noch im Geißlerrohr vorhanden sind. Für diese Linien wurden die relativen Intensitäten mit Hilfe der von Krefft, Rößler und Rüttenauer[1]) entwickelten Quecksilbernormallampe ermittelt, die uns von der Osram-Studiengesellschaft zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellt wurde.

Die spektrale Energieverteilung dieser Lampe ist sehr konstant, und die Intensitätsverhältnisse der Linien sind verschiedentlich gemessen worden. Für unsere Auswertung benutzten wir die absoluten Werte des Strahlungsflusses nach Messungen der Studiengesellschaft. Wir gingen folgendermaßen vor. Das durch Drahtnetze geeignet geschwächte Licht der Quecksilberlampe beleuchtete wieder über eine Mattscheibe den Stufenabschwächer. Auf die Platten wurden so in gleichen Belichtungszeiten wie die Aufnahmen Schwärzungsmarken in den Wellenlängen *Hg* 4047 Å, 4358 Å und 5461 Å gedruckt. Die Intensitäts-Schwärzungskurven wurden für diese Wellenlängen ermittelt und für die Wellenlängen 4518 Å und 4713 Å der zu untersuchenden Heliumlinien graphisch interpoliert. Für die Linie 4046 konnten wir die Schwärzungskurve der *Hg*-Linie 4047 verwenden. Die Linie $2p$–$4s$, 4713 Å wurde als Bezugslinie der Intensität verwendet, da sie vom Feld wenig beeinflußt wird.

[1]) H. Krefft, F. Rößler und A. Rüttenauer, Zeitschr. f. techn. Phys. **18**, 336, 1937.

5. Ergebnisse an den Linien der Hauptserie

Den Einfluß des Feldes auf die Intensität der Hauptserienlinien zeigt zunächst Abb. 2, die eine Reproduktion der Aufnahme dieser Linien bei



3187 Å 2945 Å

Abb. 2. Schwächung der Hauptserienlinien bei 115 kV/cm.

115 kV/cm darstellt. Neben der Verschiebung durch das Feld ist eine Schwächung deutlich erkennbar, bei 2945 Å stärker als bei 3817 Å. In Abb. 3 sind die Photometerkurven der Linie 2945 Å mit und ohne Feld für die verschiedenen Feldstärken untereinander wiedergegeben. Die daraus ermittelten Intensitäten zeigt Abb. 4 ($I_F : I_0$). Für das Serienglied $2s$–$3p$, 3889 Å, war eine Schwächung kaum festzustellen; bei 2829 Å, $2s$–$6p$, war die Schwächung so groß, daß bei 75 kV/cm keine Spur der Linie mehr zu sehen war. Daraus und aus den Kurven der Abb. 4 ist zu ersehen, daß die Hauptserienlinien im untersuchten Feldstärkegebiet mit zunehmendem Feld zunehmend geschwächt werden, mit wachsender Gliednummer wächst dieser Einfluß des Feldes. Für die Parheliumlinie 3965 Å, $2S$–$4P$, sind die Meßergebnisse ebenfalls in Abb. 4 eingetragen. Der Verlauf der Schwächung ist

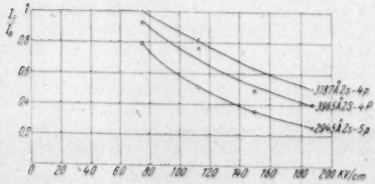


Abb. 4. Intensitätsverlauf der Hauptserienlinien.

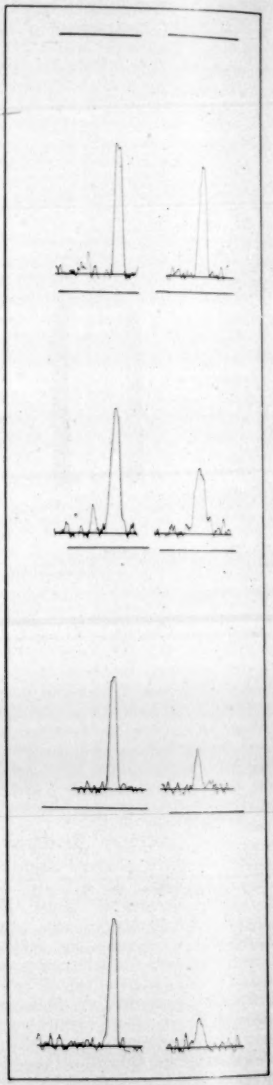


Abb. 3. Photometerkurven der Linie 2945 Å ($2s$–$5p$).

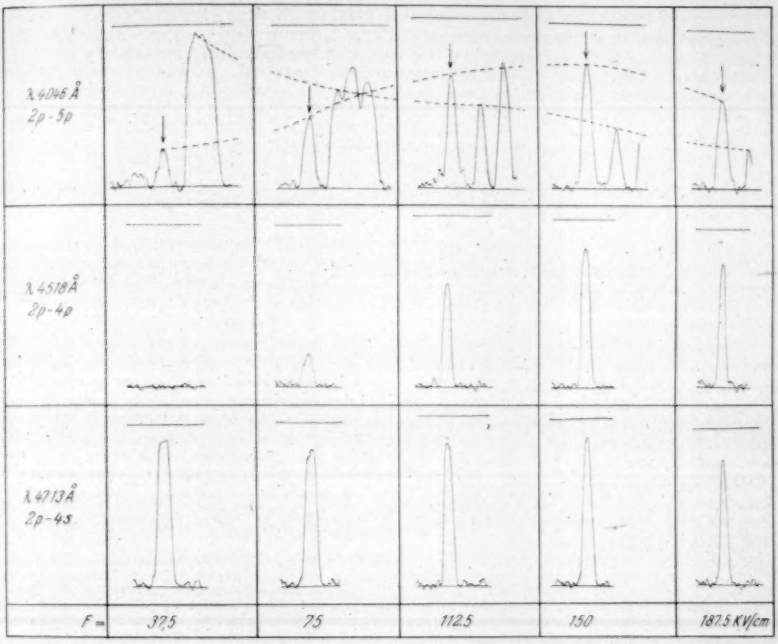


Abb. 5. Photometerkurven der p–p-Linien und der Linie 4713 Å.

ähnlich wie bei den Orthoheliumlinien; die Schwächung ist größer als bei der Orthoheliumlinie gleicher Laufzahl.

6. Ergebnisse an den p–p-Linien

In der Abb. 5 sind die Mikrophotogramme, die von den Linien $2p$–$5p$, 4046 Å, $2p$–$4p$, 4518 Å und $2p$–$4s$, 4713 Å erhalten wurden, wiedergegeben. Jede senkrechte Reihe entstammt einer Aufnahme. Aus den Mikrophotogrammen ist bereits qualitativ die (durch die Auswertung in Intensitätswerten bestätigte) Tatsache ersichtlich: Die Linie 4046 (mit Pfeil) ist bei kleiner Feldstärke stärker als 4518 Å, die bei 37.5 kV/cm noch ganz fehlt. Mit steigender Feldstärke wächst zunächst die Intensität beider Linien; von 150 kV/cm ab nimmt die Intensität der 4046 Å wieder ab. Dies zeigt sich besonders deutlich im Vergleich zu den auf den Photogrammen sichtbaren Zerlegungskomponenten der benachbarten Linie 4026 Å ($2p$–$5d$), deren langwelligste durch eine gestrichelte Kurve verbunden ist (wie auch 4046 Å). Gegenüber der dauernd fallenden Intensitätskurve dieser Komponente sieht man deutlich die Ausbildung des Maximums bei 4046 Å. Auch die Intensität der Linie 4518 Å wächst über 150 kV/cm jedenfalls nicht weiter.

Das geschilderte Verhalten zeigt sich objektiv an den Intensitätskurven der Abb. 6. Als Bezugslinie für die Intensitäten bei den verschiedenen Feldstärken wurde die Linie 4713 Å,

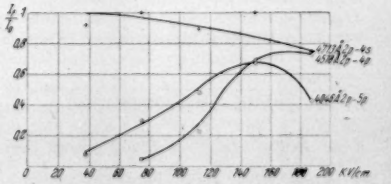


Abb. 6. Intensitätsverlauf der p–p-Linien und der Linie 4713 Å.

$2p$–$4s$, benutzt. Wie die Photometerkurven zeigen, weist diese Linie eine nur geringe Schwächung durch das Feld auf. Diese Schwächung wurde ebenso bestimmt, wie es bei den Hauptserienlinien beschrieben wurde. Die Werte sind in Abb. 6 mit eingezeichnet. Die Werte der beiden p–p-Linien beziehen sich auf die Intensität der Linie 4713 ohne Feld, wie sie auf den Aufnahmen im Schlitz erscheint. Die Intensitätsabhängigkeit der p–p-Linien von der Feldstärke zeigt in der Tat nach anfänglich etwa quadratisch ansteigender Zunahme bei 4046 Å ein deutliches Maximum bei 150 kV/cm mit anschließender Intensitätsabnahme. Bei 4518 Å ist offenbar ebenfalls ein Intensitätsmaximum vorhanden, es liegt hier aber bei höherer Feldstärke (etwa bei 170 kV/cm).

Einen ähnlichen Verlauf der Intensitäten hat, wenn auch nur qualitativ, Stark[1]) an den p–p-Linien des Lithiums beobachtet.

Einer von uns[2]) hat bei der Untersuchung über die Linienform der p–p-Linien von Lithium zur Erklärung des Schmalerwerdens der Linien mit steigender Temperatur die Vermutung ausgesprochen, daß der Intensitätsverlauf dieser Linien mit der Feldstärke nach anfänglichem Anstieg bei höheren Feldstärken einen Abfall zeigt. Möglicherweise finden wir hier eine Bestätigung dieser Vermutung.

7. Schluß

Die aufgeworfene Frage nach der Intensitätsänderung der von einem gemeinsamen oberen Energiezustand eines Atoms ausgehenden erlaubten und verbotenen Übergänge konnte durch unsre Messungen dahin beantwortet werden, daß neben der bereits bekannten Verstärkung der Intensität der im Felde neu auftretenden Übergänge eine gleichzeitige Schwächung der ohne Feld vorhandenen Linien mit wachsender Feldstärke eintritt. Bei hinreichender Steigerung der Feldstärke hört bei den von uns untersuchten p–p-Übergängen die Zunahme der Intensität auf, um im Falle der Linie 4046 Å unter Ausbildung eines Maximums wieder in Intensitätsabnahme überzugehen. Diese Intensitätsschwächung ist vielleicht ebenso wie bei den Hauptserienlinien durch das vom Felde erzwungene Auftreten weiterer neuer Übergänge vom gleichen angeregten Niveau aus zu verstehen.

Herrn Präsident Stark danken wir für seine Anregungen und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit herzlich. R. Siksna dankt Herrn Präsident Stark außerdem für die Erlaubnis, in seinem Laboratorium zu arbeiten. Von den technischen Sekretären H. Lesche und O. Stenzel wurden wir in dankenswerter Weise unterstützt.

Berlin-Charlottenburg, 29. September 1938.

(Eingegangen 10. Oktober 1938)

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **48**, 210, 1915.
2) R. Siksna, Proc. Roy. Acad. Amsterdam **41**, 253, 1938.

Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten

Von Karl-Heinz Grodde

Um weitere experimentelle Unterlagen zu einer molekularen Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten zu gewinnen, wurde deren Temperaturabhängigkeit an einigen organischen Stoffen zwischen Zimmertemperatur und 170° C gemessen und mit der nur für Gase gültigen Orientierungstheorie von Langevin-Born-Gans verglichen. Während der Kerreffekt sehr wenig temperaturabhängig ist, nimmt die Cotton-Mouton-Konstante mit steigender Temperatur viel stärker ab. Bei Dipolflüssigkeiten ist die Temperaturabnahme sogar erheblich größer als die theoretisch berechnete; der Grund dieser Tatsache ist in der Dipolassoziation zu suchen. Aus der charakteristischen Verschiedenheit der Temperaturabhängigkeit bei beiden Effekten ergibt sich, daß man mit dem Behinderungspotential allein eine befriedigende molekulare Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten nicht entwickeln kann und daß dabei mindestens noch die Anisotropie des inneren Feldes berücksichtigt werden muß.

I. Einleitung

Die Orientierungstheorie von Langevin-Born-Gans[1]) gibt die Erscheinungen der elektrischen und der magnetischen Doppelbrechung für Gase richtig wieder, sie versagt jedoch bei Anwendung auf den flüssigen Zustand. Um eine brauchbare Theorie für Flüssigkeiten entwickeln zu können, ist die genaue Kenntnis des molekularen Ordnungszustandes (s. Abschnitt V,

1) Langevin, Le Radium **7**, 249, 1910; Born, Ann. d. Phys. **55**, 177, 1918; Gans, Ann. d. Phys. **64**, 481, 1921. Zusammenfassende Darstellungen siehe z. B.: Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934; Debye, Handbuch d. Rad. VI, 2, 1934; Szivessy, Handbuch d. Phys. XXI, 724, 1929; Schütz, Handbuch d. Exp.-Phys. XVI, 1, 1936.

Diskussion) nötig. Diese kann nur durch experimentelle Untersuchungen erhalten werden. Um nun die Parameter, die den Ordnungszustand in Flüssigkeiten charakterisieren, wie das innere Feld und das Behinderungspotential unterscheiden und einzeln bestimmen zu können, müssen Erscheinungen untersucht werden, bei denen diese Größen in verschiedener Weise einwirken; dazu sind die elektrische und die magnetische Doppelbrechung besonders geeignet.

In welcher Beziehung der Kerreffekt bzw. der Cotton-Mouton-Effekt mit Moleküleigenschaften verknüpft ist, läßt die für Gase gültige Orientierungstheorie erkennen. Sie beruht auf folgender Vorstellung: Infolge ihrer Anisotropie der Polarisierbarkeit werden sich die Moleküle unter Einwirkung eines äußeren elektrischen oder magnetischen Feldes in die Lage der kleinsten potentiellen Energie, d. h. mit der Achse ihrer größten Polarisierbarkeit in Feldrichtung einzustellen suchen. Besitzen sie ein permanentes Moment, so werden sie außerdem bestrebt sein, dieses dem Felde parallel zu richten. In dem nunmehr optisch anisotropen Medium tritt eine Doppelbrechung auf, deren Gangunterschied Δ durch die Änderung der Brechungsindizes des parallel und senkrecht zur Feldrichtung schwingenden Lichtes bedingt ist. Bedeuten im elektrischen Falle E die äußere Feldstärke in e. s. E., l die beeinflußte Wegstrecke in cm und λ die Wellenlänge des Lichtes im Vakuum, so ist die Kerrkonstante B ein Maß für die elektrische Doppelbrechung:

$$B = \frac{\Delta}{l \cdot E^2} = \frac{n_p - n_s}{\lambda \cdot E^2} . \qquad (1)$$

Benutzen wir die etwas anders definierte Kerrkonstante

$$K = \frac{B \cdot \lambda}{n} = \frac{n_p - n_s}{n \cdot E^2} , \qquad (2)$$

so ergibt die Orientierungstheorie folgenden Ausdruck für den Kerreffekt von Flüssigkeiten:

$$K = \frac{(n^2+2)^2}{3n^2} \cdot \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \pi \cdot N_{ccm} \cdot (\Theta_1 + \Theta_2) . \qquad (3)$$

Dabei sind Θ_1 und Θ_2 Ausdrücke von der Form:

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 k T}\left[(\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2)(\alpha_1 - \alpha_2) + (\bar{\alpha}_2 - \bar{\alpha}_3)(\alpha_2 - \alpha_3) + (\bar{\alpha}_3 - \bar{\alpha}_1)(\alpha_3 - \alpha_1)\right] ,$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45 k^2 T^2}\left[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\alpha_1 - \alpha_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(\alpha_2 - \alpha_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(\alpha_3 - \alpha_1)\right] .$$

Bezeichnungen:

$\bar{\alpha}_i$ = statische Polarisierbarkeiten,
α_i = optische Polarisierbarkeiten,
μ_i = Komponenten des permanenten Moments,
k = Boltzmannkonstante,
T = absolute Temperatur.

Besonders für Untersuchungen von Lösungen ist die Definition einer nur von Moleküleigenschaften abhängigen Konstanten nützlich, die wir im Anschluß an Briegleb[1]) als molare Kerrkonstante bezeichnen:

$$\left.\begin{aligned} MK &= K\left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon+2}\right)^2 \cdot \frac{M}{\varrho} \\ &= \frac{\pi}{27} N_L \cdot (\Theta_1 + \Theta_2) . \end{aligned}\right| \qquad (4)$$

In diesen obigen Beziehungen ist für das innere Feld der Ausdruck $F = E \cdot \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)$ eingesetzt, was nur für völlig ungeordnete Verteilung, d. h. in Strenge nur für Gase sehr kleiner Dichte zutrifft. In Flüssigkeiten erfahren die Moleküle schon infolge der dichten Raumerfüllung eine Hemmung bei der Orientierung, wodurch die Kerrkonstante verkleinert wird. Außerdem kann das innere Feld nicht mehr durch das Lorentz-Lorenz-Feld beschrieben werden, es ist anisotrop, was an und für sich sowohl zu einer Verkleinerung als auch Vergrößerung der Kerrkonstanten führen kann.

Die Verhältnisse sind beim Cotton-Mouton-Effekt, dem magnetischen Analogen des Kerreffekts, etwas einfacher. Die Orientierungstheorie hat in gleicher Weise Gültigkeit, man hat nur die elektrischen Größen durch die entsprechenden magnetischen zu ersetzen. So ergibt sich mit $\Delta = C \cdot l \cdot H^2$ die molare Cotton-Mouton-Konstante zu:

$$\left.\begin{aligned} MC &= \frac{C \cdot \lambda \cdot n}{(n^2+2)^2} \cdot \frac{1}{(\mu+2)^2} \cdot \frac{M}{\varrho} \\ &= \frac{\pi}{27} N_L \cdot (\Theta_1 + \Theta_2) . \end{aligned}\right| \qquad (4a)$$

[1]) Briegleb, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **14**, 97, 1931 und **16**, 249, 1932; siehe auch Stuart-Volkmann, Zeitschr. f. Phys. **83**, 444, 1933.

Da die diamagnetische Suszeptibilität sehr klein ist, kann die Permeabilität μ gleich 1 gesetzt werden. Für diamagnetische Stoffe ist außerdem wegen des Fehlens eines permanenten Moments $\Theta_2 = 0$; an Stelle der statischen Polarisierbarkeiten treten in Θ_1 die diamagnetischen auf. Da diese sehr klein sind, können die durch Nachbarmoleküle sekundär induzierten Momente vernachlässigt werden. Das direkt am Molekül angreifende magnetische Feld ist einfach gleich dem äußeren, und die Unsicherheit des inneren Feldes macht sich nur noch beim elektrischen Felde der einfallenden Lichtwelle oder scheinbar bei den optischen Polarisierbarkeiten bemerkbar; während beim Kerreffekt außer beim Felde der Lichtwelle auch eine Unsicherheit in dem die Einstellung bedingenden elektrostatischen Felde vorhanden ist, also sowohl die optischen als auch die statischen Polarisierbarkeiten stark beeinflußt werden. Durch einen Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der elektrischen und der magnetischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten wird das innere Feld erfaßt und der Ordnungszustand näher bestimmt werden können.

II. Versuchsanordnung.

Zur Messung der elektrischen oder magnetischen Doppelbrechung bringt man ein Medium unter den Einfluß eines elektrischen bzw. magnetischen Feldes und schickt senkrecht zu dessen Richtung einen Lichtstrahl durch, der unter 45° zur Feldrichtung linear polarisiert ist. Dessen parallel und senkrecht zum Felde schwingende Komponenten erhalten somit den größtmöglichen Gangunterschied.

Zur Messung der Doppelbrechung diente der Bracesche Halbschattenkompensator mit variabler Empfindlichkeit nach Szivessy[1]). Ein dünnes Glimmerplättchen von bekannter Phasenverzögerung war in einen Teilkreis mit Nonius, der die Minuten abzulesen gestattete, eingebaut und wurde zur Kompensation der Doppelbrechung benutzt. Durch Drehen eines zweiten, nur das halbe Gesichtsfeld bedeckenden Glimmerplättchens wurde der für das Auge günstigste Halbschatten erzeugt. Für den Gangunterschied Δ gilt, wenn φ die Phasenverzögerung der Kompensatorplatte und β das Azimut des Feldes bezogen auf die Schwingungsrichtung des Analysators bedeuten, folgende Näherungsformel[2]):

$$\Delta = \frac{\sin\varphi}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sin 2\beta} (\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha),$$

wobei α' und α die gemessenen Halbschattenazimute mit und ohne Feld sind. Aus den vier Ablesungen p_1, p_2, p_3, p_4 am Teilkreis für gleiche minimale Helligkeit der Gesichtsfeldhälften ergibt sich α gemäß:

$$2\alpha = \frac{\pi}{2} - (p_2 - p_1) = (p_3 - p_2) - \frac{\pi}{2}$$

$$= \frac{\pi}{2} - (p_4 - p_3) = (p_1 - p_4) - \frac{\pi}{2}.$$

Die optische Anordnung glich den in den letzten Jahren allgemein üblichen. Das Licht einer Punktlichtlampe L wurde durch den Kondensator K auf den Spalt S konzentriert. Die achromatische Linse Ach bildete diesen auf die Halbschattenebene des Braceschen Kompensators Br ab, auf die ein Nahfernrohr F scharf eingestellt war. Polarisator P und Analysator A, Glansche Prismen, waren unter 45° zur Lotrechten gekreuzt. Ein einfaches Grünfilter Fi machte das Licht einigermaßen monochromatisch.

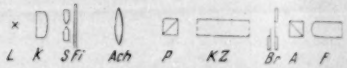


Fig. 1. Optische Versuchsanordnung.

Für die Untersuchung des Kerreffekts wurde eine Flüssigkeitszelle aus Duranglas von 19,84 cm Länge verwandt. Auf ihre geschliffenen Endflächen wurden spannungsfreie Deckgläschen gelegt und nur am Rande außen herum mit Wasserglas-Talkum gekittet (siehe Fig. 2). Auf diese Weise blieb die Doppelbrechung der Deckgläschen selbst bei 170° kleiner als $3 \cdot 10^{-4}$ Wellenlängen und die Flüssigkeit kam mit dem Kitt nur durch Diffusion in Berührung. Für die elektrischen Durchführungen und zum Einfüllen der

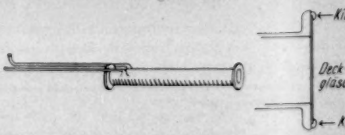


Fig. 2. Kerrzelle.

Flüssigkeit dienten zwei seitlich an die Zelle angeschmolzene dünne Röhrchen. Der Kondensator bestand aus Profilmessing, war stark vergoldet und hatte eine Länge von 19,75 cm. Die Platten lagerten auf Porzellanisolatoren und konnten mittels Stellschräubchen auf einen bestimmten Abstand justiert werden. Die Kerrzelle befand sich in einem elektrisch heizbaren Ofen, der längere Zeit hindurch bis auf Bruchteile eines

1) Szivessy, Zeitschr. f. Phys. **6**, 311, 1921; Stuart, Zeitschr. f. Phys. **59**, 13, 1929.

2) Die Näherungsformel ergab bei der von uns benutzten Kompensatorplatte gegenüber den von Szivessy und Herzog (Zeitschr. f. Instr.-Kunde **57**, 49 und 89, 1937) aufgestellten strengen Formeln nur vernachlässigbar kleine Unterschiede.

Grades konstant gehalten werden konnte. Die Temperatur wurde nur außerhalb der Zelle gemessen, was, wie Kontrollversuche zeigten, völlig ausreichte.

Als Hochspannungsquelle diente eine Influenzmaschine mit Motorantrieb nach Wehrsen. Eine Platte des Kondensators war über einen hohen Widerstand mit dem einen Pol der Maschine verbunden, der andere geerdet. Mittels eines Spitzenreglers und durch Parallelschalten großer Leidener Flaschen konnte eine gute Konstanz der Spannung erzielt werden. Die Spannungsmessung erfolgte mit einem elektrostatischen Voltmeter nach Starke-Schröder.

Für die Untersuchung des Cotton-Mouton-Effekts wurde eine entsprechende optische Apparatur verwandt. Ein Weißscher Elektromagnet[1]), dessen verjüngte Polschuhe ebene Frontflächen von 11 mm Höhe und 99 mm Länge besaßen, lieferte bei einem Speisestrom von 20 Amp. bei 6 mm Polabstand eine mittlere Feldstärke von $21{,}4 \cdot 10^3$ Gauß, bei 12 mm $17{,}0 \cdot 10^3$ und bei 18 mm $13{,}7 \cdot 10^3$ Gauß. Da es nicht möglich war, in ein Interferrikum von 12 mm eine Flüssigkeitszelle mit einer Heizvorrichtung einzubauen, mit der eine genügende Temperaturkonstanz erreicht werden konnte — bei Flüssigkeiten sind schon ganz geringe Temperaturunterschiede störend —, mußte zu einem Polabstand von 18 mm übergegangen werden. Eine 10 cm lange Duranglaszelle von 8 mm lichter Weite konnte somit in einem weiteren und erheblich längeren Messingrohr, das eine gleichmäßig verteilte Heizwicklung besaß, zwischen den Polschuhen Platz finden, die wegen ihrer großen Wärmekapazität durch dünne Filzplatten gegen das Heizrohr isoliert waren. Um eine schnelle Zirkulation der Luft an den Endflächen der Flüssigkeitszelle zu verhindern, waren an den Enden des Rohres mehrere Asbestringe versetzt angebracht, deren Öffnung das Lichtbündel gerade noch ungehindert durchließ (siehe Fig. 3). Die Zelle besaß verdickte Enden mit

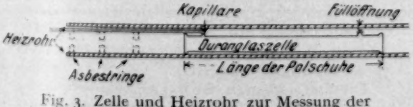


Fig. 3. Zelle und Heizrohr zur Messung der magnetischen Doppelbrechung.

planparallel geschliffenen Flächen. Auf diese wurden wieder Deckgläschen mit Wässerglas-Talkum gekittet. Die Füllöffnung wurde während der Messung verschlossen, die Ausdehnung der Flüssigkeit mit steigender Temperatur ermöglichte ein Kapillarröhrchen. Es genügte wie beim Kerreffekt, die Temperatur außerhalb der Zelle zu messen.

1) Siehe Matull, Ann. d. Phys. **21**, 345, 1934.

III. Apparaturkonstanten, Fehler und Hilfsdaten.

Die effektive Wellenlänge des vom Grünfilter durchgelassenen Lichtes wurde aus der Drehung einer Rohrzuckerlösung mit dem Lippichschen Halbschattenpolarisator gemessen. Hierfür gilt die Beziehung:

$$\alpha_\lambda = \alpha_D \left[\frac{0{,}325483}{\lambda^2} + \frac{0{,}007\,57003}{\lambda^4} \right],$$

wobei α_λ die Drehung für die unbekannte Wellenlänge und α_D für die D-Linie der Natriumflamme bedeuten. Die Messung ergab für den optischen Schwerpunkt des Grünfilters: $\lambda = 546{,}6 \pm 0{,}4\,m\mu$.

Die Verzögerung der Kompensatorplatte wurde nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt[1]): a) durch direkte Messung mit einem Soleilschen Kompensator, b) durch Vergleich mit einer wiederholt geeichten Glimmerplatte, deren Verzögerung $\overline{\varphi} = 1{,}03 \cdot 10^{-2}$ Wellenlängen betrug. Nach der ersten Methode ergab sich φ zu $7{,}87 \cdot 10^{-3}$ Wellenlängen und nach der zweiten zu $7{,}85 \cdot 10^{-3}$. Aus einer Messung der magnetischen Doppelbrechung von Benzol in der gleichen Zelle und unter gleichen Bedingungen, die Matull[2]) gehabt hat, errechnete sich die Verzögerung aus der Cotton-Mouton-Konstanten $C = 6{,}80 \cdot 10^{-13}$ ebenfalls zu $7{,}85 \cdot 10^{-3}$, so daß dieser Wert mit einem Fehler von höchstens 1 Proz. behaftet sein dürfte.

Auf genaue Messungen der Phasendifferenzen wurde der größte Wert gelegt. Durch Drehen der Halbschattenplatte wurde zunächst die maximale Empfindlichkeit des Kompensators aufgesucht. Dann wurden die Halbschattenazimute mit Feld und ohne Feld durch Drehen der Kompensatorplatte um 360° grob bestimmt und darauf die Differenzen $\alpha' - \alpha$ aus 20 und mehr Ablesungen in einem Quadranten gemittelt. Der dabei auftretende Fehler betrug bei den Kerreffektmessungen und den der größeren Cotton-Mouton-Konstanten weniger als $^1/_2$ Proz., nur bei Substanzen mit sehr kleiner magnetischer Doppelbrechung (Paraffin, Dodekan und z. T. bei den Lösungsuntersuchungen) war er etwas größer.

Die Temperatur wurde bei den Untersuchungen der elektrischen Doppelbrechung mit Thermometer, bei denen der magnetischen mittels Thermoelement gemessen, und zwar in beiden Fällen auf $^1/_2$° genau. Das ergibt auf die Konstanten umgerechnet einen Fehler von höchstens 0,3 Proz.

1) Stuart, Ann. d. Phys. **18**, 121, 1933.
2) Matull, a. a. O.

Wegen der quadratischen Feldabhängigkeit des Kerreffekts geht die Ungenauigkeit in der äußeren Feldstärke mit doppeltem Wert in die Resultate ein. Das Hochspannungsvoltmeter wurde mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Spannungswandler für Wechselstrom auf 1 Proz. genau verglichen. Eine weitere Kontrolle erfolgte als Strom-Spannungsmessung über einen hohen Widerstand, die auch eine bei 1 Proz. liegende Fehlergrenze hatte. Der Abstand der Kondensatorplatten betrug $3{,}00 \pm 0{,}005$ mm. Die maximale Ungenauigkeit der Kerrkonstanten, die durch das Feld bedingt ist, dürfte also, wenn man noch Spannungsschwankungen und Fehler bei der Ablesung berücksichtigt, nicht mehr als 3 Proz. betragen.

Die wirksame Länge des Kondensators läßt sich aus den von Chaumont[1]) und Kaufmann[2]) angegebenen Korrektionen abschätzen. Sie weicht, da der Abstand der Kondensatorplatten im Vergleich zu ihrer Länge klein ist, nicht mehr als 1 Proz. von der gemessenen Länge ab und verursacht nur einen Fehler in der absoluten Größe der Kerrkonstanten.

In der Absolutmessung der Kerrkonstanten resultiert also ein Gesamtfehler von höchstens $\pm$ 6 Proz; die relative Genauigkeit ist aber sehr viel besser (1–2 Proz.).

Zur Bestimmung des Magnetfeldes wurde auf folgende Weise verfahren: Benzol wurde in der gleichen Zelle und mit der gleichen Kompensatorplatte, die Matull[3]) für seine Untersuchungen benutzte, bei 6 mm und bei 18 mm Polabstand gemessen. Der von Matull für 6 mm bestimmte Wert für $\int \mathfrak{H}^2 dl$ von $47{,}26 \cdot 10^8$ wurde auf Grund der Benzolmessungen auf 18 mm Polabstand zu $19{,}75 \cdot 10^8$ umgerechnet. Da Matull eine durch das Feld bedingte Ungenauigkeit von 1 Proz. angibt, will ich diese mit dem doppelten Betrag ansetzen, weil der relative Fehler bei der Benzolmessung mit eingeht.

Ein weiterer Fehler kann durch das Auftreten des Faradayeffekts bei nicht senkrechtem Schneiden von Lichtstrahl und Kraftlinien entstehen, den man aber wegen dessen Abhängigkeit von der Feldrichtung durch Umpolen des Erregerstromes leicht erkennen und durch Justieren des Magneten beseitigen kann.

Der absolute Fehler der gemessenen Cotton-Mouton-Konstanten dürfte also je nach deren Größe 4–5 Proz. nicht übersteigen, der entsprechende relative Fehler beträgt 1–2,5 Proz.

Zur Berechnung der molaren Konstanten war die Kenntnis der Dichten, Brechungsexponenten und Dielektrizitätskonstanten für den ganzen Temperaturbereich notwendig. Die Dichten wurden mit einem Pyknometer auf die dritte Dezimale genau gemessen. Die Brechungsexponenten konnten nur bei 20 und 50° experimentell mit einem Refraktometer nach Pulfrich bestimmt werden, für die übrigen Temperaturen wurden sie aus der als konstant vorausgesetzten Molekularrefraktion errechnet. Die DK wurden bis 150° nach der Schwebungsmethode gemessen, für 170° wurden sie extrapoliert; nur die DK-Werte von Chlorbenzol sind den Tabellenwerken von Landolt-Börnstein entnommen. Sämtliche gemessenen Größen wurden der Einfachheit und Übersichtlichkeit halber auf die Temperaturen 20, 50, 80, 120, 170° umgerechnet.

Die Molenbrüche der Lösungen von o-Dichlorbenzol (Index 2) in Paraffin (Index 1) wurden aus den Gewichtsprozenten bestimmt, die Brechungsindizes gemäß der Additivität der Molekularrefraktion. Die DK wurde in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur gemessen. Die aus der Mischungsregel $MK_{1,2} = MK_1 c_1 + MK_2 c_2$ errechneten MK_2-Werte wurden zwecks Extrapolation auf unendliche Verdünnung in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch aufgetragen und der Schnittpunkt der Kurven mit der Ordinate $c_2 = 0$ bestimmt. Die molare Kerrkonstante wurde außerdem nach der von Otterbein[1]) vorgeschlagenen Methode extrapoliert. Trägt man die nach der von ihm benutzten Mischungsregel errechneten Werte

$$MK'_{1,2} = K \cdot \frac{n_{1,2}^2}{(n_{1,2}+2)^2} \cdot \frac{1}{(\varepsilon_1+2)^2} \cdot \frac{M_{1,2}}{\varrho_{1,2}}$$

in Abhängigkeit von der Konzentration auf, so ergeben sich Geraden, deren Schnittpunkte mit der Ordinate $c_2 = 1$ direkt die molaren Konstanten für unendliche Verdünnung liefern. Die Unterschiede, die sich aus den verschiedenen Extrapolationsmethoden ergeben, sind aus der Streuung der Meßpunkte zu erklären; bei der ersten Methode kommt nämlich den geringeren Konzentrationen ein höheres Gewicht zu, während die Bestimmung der Geradenrichtung bei der zweiten eindeutig ist.

Die untersuchten Substanzen waren die reinst erhältlichen Präparate. Sie wurden sämtlich durch ein Schottsches Druckfilter entstaubt und, sofern ihre Leitfähigkeit größer als $10^{-12}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ war, nach den üblichen Methoden getrocknet und destilliert. Das Paraffin war ein technisches Präparat von Schuchardt mit einem Schmelzpunkt von 42–44° C.

1) Chaumont, Ann. de Phys. **5**, 31, 1916.
2) Kaufmann, Physik. Zeitschr. **8**, 75, 1907.
3) Matull, a. a. O.

1) Otterbein, Physik. Zeitschr. **35**, 249, 1934.

Tabelle I

Substanz	$t°C$	ϱ	n	n^2	ε	$C \cdot 10^{13}$	$MC \cdot 10^{17}$	$B \cdot 10^{7}$	$MK \cdot 10^{12}$
Nitrobenzol	20	1,201	1,558	2,426	—	24,6	12,14	—	—
$C_6H_5 \cdot NO_2$	50	1,172	1,542	2,378	—	20,3	10,40	—	—
$(M = 123,05)$	80	1,142	1,525	2,325	—	17,4	9,37	—	—
	120	1,101	1,503	2,259	—	14,5	8,15	—	—
	170	1,049	1,476	2,179	—	12,3	7,39	—	—
Chlorbenzol	20	1,106	1,529	2,338	5,685	8,47	4,25	10,47	8,01
C_6H_5Cl	50	1,072	1,514	2,282	5,16	6,75	3,56	8,30	7,67
$(M = 112,5)$	80	1,038	1,498	2,235	4,75	5,44	2,99	6,95	7,54
	120	0,992	1,476	2,168	4,24	4,26	2,50	5,34	7,20
o-Dichlorbenzol	20	1,296	1,554	2,416	—	10,01	5,49	—	—
$C_6H_4Cl_2$	50	1,262	1,542	2,372	—	8,11	4,03	—	—
$(M = 146,95)$	80	1,228	1,524	2,327	—	6,52	3,85	—	—
	120	1,182	1,510	2,267	—	4,90	3,06	—	—
	170	1,125	1,486	2,193	—	3,77	2,52	—	—
o-Xylol	20	0,881	1,510	2,280	2,591	7,57	4,58	1,25	3,17
$C_6H_4(CH_3)_2$	50	0,852	1,495	2,228	2,509	6,30	3,99	1,05	2,97
$(M = 106,08)$	80	0,823	1,477	2,177	2,430	5,11	3,39	0,913	2,78
	120	0,783	1,458	2,109	2,323	4,02	2,86	0,776	2,66
β-Methylnaphthalin	50	0,985	1,606	2,579	2,673	23,4	15,8	4,88	13,45
$C_{10}H_7CH_3$	80	0,961	1,594	2,532	2,609	20,9	14,55	4,07	12,0
$(M = 142,08)$	120	0,930	1,575	2,469	2,536	18,2	13,3	3,30	10,55
	170	0,891	1,552	2,389	2,440	15,7	12,2	2,57	9,15
Tetralin	20	0,973	1,549	2,400	2,893	6,55	4,32	2,23	5,53
$C_{10}H_{12}$	50	0,949	1,537	2,358	2,796	5,60	3,83	1,91	5,12
$(M = 132,1)$	80	0,924	1,524	2,317	2,708	4,91	3,49	1,66	4,80
	120	0,892	1,507	2,259	2,596	4,26	3,19	1,41	4,48
	170	0,851	1,487	2,190	2,456	3,59	2,87	1,19	4,30
Mesitylen	20	0,864	1,503	2,259	2,270	6,96	4,88	0,786	2,72
$C_6H_3(CH_3)_3$	50	0,839	1,489	2,210	2,225	5,81	4,24	0,694	2,56
$(M = 120,1)$	80	0,814	1,473	2,155	2,172	4,87	3,71	0,626	2,47
	120	0,781	1,447	2,095	2,116	4,02	3,25	0,550	2,37
Naphthalin	80	0,980	1,601	2,563	2,560	20,2	12,33	2,14	5,65
$C_{10}H_8$	120	0,947	1,581	2,494	2,487	17,0	10,9	1,71	4,91
$(M = 128,06)$	170	0,905	1,554	2,407	2,408	14,6	10,0	1,44	4,58
Dekalin	20	0,885	1,478	2,184	2,186	$< 0,015$	$< 0,01$	0,220	0,905
$C_{10}H_{18}$	50	0,862	1,466	2,150	2,149	—	—	0,197	0,855
$(M = 138,14)$	80	0,836	1,453	2,112	2,111	—	—	0,178	0,817
	120	0,807	1,435	2,060	2,060	—	—	0,158	0,781
	170	0,768	1,414	1,999	2,000	—	—	0,141	0,767
Dodekan	20	0,768	1,437	2,065	—	$-0,25$	$-0,29$	—	—
$C_{12}H_{26}$	50	0,739	1,418	2,010	—	$-0,21$	$-0,26$	—	—
$(M = 170,2)$	80	0,710	1,399	1,957	—	$-0,18$	$-0,23$	—	—
	120	0,672	1,376	1,897	—	$-0,15$	$-0,21$	—	—
	170	0,624	1,346	1,812	—	$-0,12$	$-0,185$	—	—
Paraffin	50	0,780	1,439	2,070	2,069	$-0,37$	$-0,77$	0,174	1,99
$F_p = 42—44°$	80	0,759	1,426	2,035	2,036	$-0,31$	$-0,68$	0,160	1,93
$(M = 310,35)$	120	0,732	1,409	1,985	1,986	$-0,26$	$-0,60$	0,147	1,90
	170	0,698	1,387	1,925	1,928	$-0,22$	$-0,52_5$	0,134	1,90
Benzol	20	0,979	1,501	2,253	2,29	6,80	3,05	0,433	0,90
C_6H_6									
$(M = 78,05)$									

Tabelle IIa

Cotton-Mouton-Konstanten der Lösungen von o-Dichlorbenzol (Index 2) in Paraffin (Index 1)

Molenbruch	t° C	$\varrho_{1,2}$	$n_{1,2}$	$n^2_{1,2}$	$C_{1,2} \cdot 10^{12}$	$MC_{1,2} \cdot 10^{17}$
$c_2 = 0{,}5241$ ($M = 222{,}96$)	50	0,899	1,469	2,157	2,17	2,81
	80	0,875	1,457	2,123	1,86	2,48
	120	0,843	1,442	2,080	1,53	2,13
	170	0,804	1,422	2,022	1,25	1,85
$c_2 = 0{,}1983$ ($M = 277{,}95$)	50	0,824	1,446	2,092	0,76	1,37
	80	0,802	1,435	2,060	0,66	1,22
	120	0,773	1,422	2,022	0,57	1,11
	170	0,739	1,403	2,969	0,49	1,00
$c_2 = 0{,}1022$ ($M = 293{,}65$)	50	0,803	1,443	2,083	0,30	0,58
	80	0,781	1,432	2,051	0,26	0,52
	120	0,754	1,418	2,010	0,23	0,48
	170	0,719	1,400	1,960	0,20	0,45

Tabelle IIb

Molare Cotton-Mouton-Konstanten von o-Dichlorbenzol aus den Lösungen berechnet, $c_2 = 0$ bedeutet unendliche Verdünnung

t° C	$MC_2 \cdot 10^{17}$				
	$c_2 = 1$	0,5241	0,1983	0,1022	$c_2 = 0$ (extrapoliert)
50	4,63	6,07	10,05	12,5	15,5
80	3,85	5,35	8,90	11,05	13,8
120	3,06	4,61	8,02	10,0	12,3
170	2,52	4,01	7,14	8,97	11,0

Tabelle IIIa

Kerrkonstanten der Lösungen von o-Dichlorbenzol (Index 2) in Paraffin (Index 1)

Molenbruch	t° C	$\varrho_{1,2}$	$n_{1,2}$	$n^2_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	$B_{1,2} \cdot 10^8$	$MK_{1,2} \cdot 10^{12}$
$c_2 = 0{,}0971$ ($M = 294{,}4$)	50	0,803	1,448	2,094	2,193	8,02	7,85
	80	0,781	1,432	2,050	2,143	6,23	6,54
	120	0,752	1,415	2,002	2,080	4,96	5,04
	170	0,719	1,393	1,941	2,004	3,69	4,03
$c_2 = 0{,}05905$ ($M = 300{,}7$)	50	0,794	1,444	2,086	2,137	5,21	5,43
	80	0,771	1,430	2,044	2,095	4,24	3,72
	120	0,743	1,413	1,996	2,043	4,40	4,09
	170	0,710	1,391	1,935	1,978	2,74	3,60
$c_2 = 0{,}03442$ ($M = 305$)	50	0,788	1,441	2,078	2,108	3,59	3,90
	80	0,766	1,428	2,040	2,071	3,00	3,51
	120	0,739	1,410	1,989	2,021	2,54	3,14
	170	0,705	1,389	1,929	1,959	2,10	2,85
$c_2 = 0{,}02088$ ($M = 307{,}2$)	50	1,785	1,440	2,075	2,094	2,84	3,15
	80	0,764	1,427	2,038	2,055	2,48	2,90
	120	0,736	1,410	1,987	2,007	2,11	2,66
	170	0,702	1,388	1,927	1,947	1,81	2,49

Tabelle IIIb

Molare Kerrkonstante von o-Dichlorbenzol aus den Lösungen berechnet, $c_2 = 0$ extrapoliert

t° C	$MK_2 \cdot 10^{12}$				
	$c_2 = 0{,}0971$	0,05905	0,03442	0,02088	$c_2 = 0$ (extrapoliert)
50	62,3	60,2	57,6	57,5	56
80	51,5	49,2	47,9	49,3	47
120	40,3	38,9	38,1	38,3	38
170	30,0	30,6	29,6	30,1	30

IV. Meßergebnisse.

In Tabelle I sind die molaren Konstanten der elektrischen MK und der magnetischen Doppelbrechung MC zusammengestellt; B und C bedeuten die entsprechenden praktischen Konstanten. Dazu sind die notwendigen Daten wie Dichte ϱ, Brechungsindex n und Dielektrizitätskonstante ε angegeben. In Tabelle IIa findet man die Cotton-Mouton-Konstanten der Lösungen von o-Dichlorbenzol in Paraffin; die nach der Mischungsregel errechneten MC_2-Werte stehen in Tabelle IIb, in deren letzter Spalte ($c_2 = 0$) die auf unendliche Verdünnung graphisch extrapolierten Werte. Tabelle IIIa und b zeigen das gleiche für den Kerreffekt. Die Extrapolationswerte nach der Otterbeinschen Methode findet man in Tabelle IIIc, und zwar in letzter Spalte ($c_2 = 1$) die molaren Kerrkonstanten von o-Dichlorbenzol für unendlich verdünnten Zustand. Zum besseren Vergleich der experimentell bestimmten Konstanten mit der Orientierungstheorie sind diese und ihre prozentische Abweichung in Tabelle IV zusammengestellt. Den berechneten Werten liegen die bei der tiefsten Temperatur beobachteten zugrunde.

Tabelle IIIc

Molare Kerrkonstanten der Lösungen von o-Dichlorbenzol in Paraffin

t° C	$MK'_{1,2} \cdot 10^{12}$				
	$c_2 = 0{,}0971$	0,05995	0,03442	0,02088	$c_2 = 1$
50	7,30	5,25	3,82	3,11	57,5
80	6,20	4,58	3,45	2,87	47
120	5,38	3,97	3,09	2,63	37,5
170	4,43	3,51	2,81	2,465	29,5

Für die Cotton-Mouton-Konstanten und die Kerrkonstanten unpolarer Stoffe wurde mit einer zu $1/T$ proportionalen Temperaturabhängigkeit gerechnet; da das Dipolglied der Kerrkonstanten jedoch mit $1/T^2$ abnimmt, mußte für Dipolstoffe das Verhältnis Dipolglied/Anisotropieglied berechnet werden. Das bei Chlorbenzol und o-Xylol bekannte Verhältnis für den Gaszustand wurde auf die Flüssigkeit übertragen. Die Polarisierbarkeiten der übrigen Dipolstoffe: o-Dichlorbenzol, Tetralin und β-Methylnaphthalin wurden aus denen des Benzols, Toluols und o-Xylols gemäß der Theorie der induzierten Dipole[1]) näherungsweise berechnet. Mittels der bekannten Momente (für β-Methylnaphthalin wurde das des Toluols angesetzt) konnte dann das fragliche Verhältnis bestimmt werden; die Genauigkeit ist natürlich bei der zum Teil rohen Berechnung nicht besonders gut, läßt jedoch noch die Abweichungen der gemessenen Kerrkonstanten von der Theorie erkennen. Die in Klammern angegebene Zahl ($\pm x$) bedeutet den relativen Fehler der experimentell bestimmten Konstanten.

An Hand von Tabelle IV soll zunächst auf die wichtigsten Ergebnisse hingewiesen werden. Während die Cotton-Mouton-Konstanten von Naphthalin, β-Methylnaphthalin und Tetralin hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit mit der Orientierungstheorie im Einklang sind, nehmen die der Benzolderivate mit steigender Temperatur stärker ab, als theoretisch zu erwarten ist; besonders starke Abweichungen zeigen Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol. Dodekan und Paraffin haben negative magnetische Doppelbrechung; die Unterschiede zwischen ihren beobachteten und berechneten Konstanten sind zu gering, um daraus eindeutige Schlüsse ziehen zu können. Bei Dekalin konnte kein meßbarer Effekt festgestellt werden.

Die Kerrkonstanten des Naphthalins und β-Methylnaphthalins zeigen die theoretisch erwartete Temperaturabhängigkeit. Die der Benzolderivate nehmen mit wachsendem Moment in folgender Reihenfolge zu: Mesitylen, o-Xylol, Tetralin, Chlorbenzol; ihre Temperaturabhängigkeit ist gering. Dekalin hat wie auch andere hochsymmetrische Moleküle (Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff) einen durchaus meßbaren Kerreffekt mit nur geringer Temperaturempfindlichkeit.

Die aus Lösung in Paraffin durch Extrapolation auf unendlich verdünnten Zustand erhaltenen Konstanten der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von o-Dichlorbenzol sind erheblich größer als die an der reinen Flüssigkeit beobachteten und folgen mit geringen Abweichungen dem theoretisch geforderten Temperaturgesetz. Durch die Methode der verdünnten Lösungen wird zwar der Einfluß der Dipolassoziation ausgeschaltet, jedoch bleibt immer eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Nach neuen Messungen[1]) im hiesigen Institut der Kerrkonstanten des Dampfes von o-Dichlorbenzol wäre für $t = 50°$ $MK = 66 \cdot 10^{-12}$ und $MK_D/MK_A = 11$.

V. Diskussion.

Das Versagen der Orientierungstheorie für die elektrische und magnetische Doppelbrechung in Flüssigkeiten ist in dem molekularen Ordnungszustand begründet. Man kann diesen

[1]) Siehe Stuart, Molekülstruktur.

[1]) Von Herrn Lehmann freundlicherweise mitgeteilt.

Tabelle IV

Relative Temperaturabhängigkeit

Substanz	t °C	$MC \cdot 10^{17}$ beob.	$MC \cdot 10^{17}$ ber.	Abweichung in Proz.	$MK \cdot 10^{12}$ beob.	$MK \cdot 10^{12}$ ber.	Abweichung in Proz.	MK_D/MK_4
Nitrobenzol	20	12,14	12,14	(± 1)	—	—	—	—
	50	10,40	11,00	− 5,5	—	—	—	—
	80	9,37	10,08	− 6,6	—	—	—	—
	120	8,15	9,05	− 10	—	—	—	—
	170	7,39	8,03	− 8	—	—	—	—
Chlorbenzol ($\mu = 1{,}54\ D$)	20	4,25	4,25	(± 1)	8,01	8,01	(± 1,5)	6,0
	50	3,56	3,85	− 4,9	7,67	6,73	14	5,46
	80	2,99	3,53	− 15,3	7,54	5,71	32	5,0
	120	2,50	3,17	− 21,1	7,20	4,71	53	4,46
o-Dichlorbenzol unverdünnt ($\mu = 2{,}24\ D$)	50	4,63	4,63	(± 1)	—	—	—	—
	80	3,85	4,23	− 9,0	—	—	—	—
	120	3,06	3,80	− 19,4	—	—	—	—
	170	2,52	3,38	− 25,4	—	—	—	—
o-Dichlorbenzol aus unendlicher Verdünnung in Paraffin	50	15,5	15,5	(± 2)	57,5	57,5	(± 2)	10,7
	80	13,8	14,15	− 2,5	47	48,5	− 3,1	9,8
	120	12,3	12,7	− 3,2	37,5	39,5	− 5,1	8,75
	170	11,0	11,6	− 5,4	29,5	31,5	− 6,4	7,75
o-Xylol ($\mu = 0{,}44\ D$)	20	4,58	4,58	(± 1)	3,17	3,17	(± 1,5)	0,41
	50	3,99	4,15	− 3,9	2,97	2,79	− 6,4	0,37
	80	3,39	3,80	− 10,8	2,78	2,50	− 11,2	0,34
	120	2,86	3,41	− 16,1	2,66	2,19	− 21,4	0,31
β-Methylnaphthalin ($\mu = 0{,}34\ D$)	50	15,8	15,8	(± 1)	13,45	13,45	(± 1,5)	0,13
	80	14,55	14,5	0,3	12,0	12,1	− 0,8	0,12
	120	13,3	13,0	2,3	10,55	10,75	− 1,9	0,11
	170	12,2	11,5	6,1	9,15	9,45	− 3,2	0,10
Tetralin ($\mu = 0{,}6\ D$)	20	4,32	4,32	(± 1)	5,53	5,53	(± 1,5)	0,58
	50	3,83	3,92	− 2,3	5,12	4,95	3,4	0,53
	80	3,49	3,58	− 2,5	4,80	4,31	11,3	0,48
	120	3,19	3,22	− 1	4,48	3,74	19,8	0,43
	170	2,87	2,86	+ 0,4	4,30	3,20	34,4	0,38
Mesitylen ($\mu = 0$)	20	4,88	4,88	(± 1)	2,72	2,72	(± 1,5)	0
	50	4,24	4,43	− 4,3	2,56	2,47	3,6	—
	80	3,71	4,05	− 8,4	2,47	2,26	9,3	—
	120	3,25	3,64	− 11,7	2,37	2,03	16,3	—
Naphthalin ($\mu = 0$)	80	12,33	12,33	(± 1)	5,65	5,65	(± 1,5)	0
	120	10,90	11,10	− 1,8	4,91	5,07	− 3,2	—
	170	10,00	9,85	+ 1,5	4,58	4,50	+ 1,8	—
Dekalin ($\mu = 0$)	20	< 0,01	—	—	0,905	0,905	(± 1,5)	0
	50	—	—	—	0,855	0,821	4,2	—
	80	—	—	—	0,817	0,752	8,7	—
	120	—	—	—	0,781	0,675	15,7	—
	170	—	—	—	0,767	0,599	28	—
Dodekan ($\mu = 0$)	20	− 0,29	− 0,29	(± 2,5)	—	—	—	—
	50	− 0,26	− 0,265	− 2	—	—	—	—
	80	− 0,23	− 0,24	− 4	—	—	—	—
	120	− 0,21	− 0,215	− 2,5	—	—	—	—
	170	− 0,185	− 0,19	− 2,5	—	—	—	—
Paraffin ($\mu = 0$)	50	− 0,77	− 0,77	(± 1,5)	1,99	1,99	(± 1,5)	0
	80	− 0,68	− 0,70	− 3	1,93	1,82	6	—
	120	− 0,60	− 0,63	− 5	1,90	1,635	16	—
	170	− 0,52	− 0,56	− 7	1,90	1,46	31	—

etwa folgendermaßen beschreiben: Lage und Orientierung der Moleküle sind in einer Flüssigkeit nicht mehr zufällig; denn der dichten Packung und der zwischenmolekularen Kräfte wegen werden die zu einem beliebig herausgegriffenen Molekül zunächst benachbarten eine bezüglich Abstand und Orientierung bevorzugte Lage zu diesem einnehmen. Wie die Modellversuche von Rehaag und Stuart[1]) an ellipsoidförmigen Teilchen zeigen, tritt bei größerer Dichte schon wegen der Raumerfüllung der Moleküle eine starke Orientierung auf. Dadurch erfahren diese bei ihrer Ausrichtung im elektrischen Felde eine zusätzliche Hemmung, welche die Kerrkonstante verkleinert. Mit wachsender Temperatur oder abnehmender Dichte werden die Verhältnisse im Gase angenähert. Borcherts[2]) Messungen der Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten von Kohlensäure zeigen dies deutlich. Guillen[3]) fand auch bei verflüssigten Gasen wie Stickstoff, Wasserstoff, Methan und Äthylen kleinere Kerrkonstanten und mit geringerer Temperaturabhängigkeit, als er nach der Langevin-Bornschen Theorie berechnete. Lediglich bei Sauerstoff stellte er Anomalien fest, die auf Bildung von O_4-Molekülen zurückzuführen sind. Für Methan ergab das Experiment fast Temperaturunabhängigkeit von B/d, also sehr große Abweichungen von der Theorie, die er durch starke Wechselwirkung der äußeren Elektronenschalen erklären und auf quantentheoretischem Wege qualitativ erfassen konnte.

Debye[4]) hat versucht, die Behinderung der Moleküle in Flüssigkeiten theoretisch zu erfassen. Er geht dabei von der Annahme aus, daß die Freiheit der Rotation in Flüssigkeiten stark vermindert ist. Um ein beliebiges Molekül aus seiner Lage um einen Winkel von 90° herauszudrehen, sei eine Energie E nötig. Wenn ϑ einen Winkel zwischen einer raumfesten Achse und der Hauptachse des Moleküls bedeutet, so wirkt außer der Temperaturenergie nun noch die Rotationsbehinderungsenergie $U = -E \cdot \cos \vartheta$ bei Dipolflüssigkeiten und wegen der Gleichberechtigung der beiden Lagen 0° und 180° für die Hauptachse eines unpolaren Moleküls bei dipollosen Flüssigkeiten die Energie $U = -E \cdot \cos^2 \vartheta$. Entwickelt man nun die Theorie für die Orientierungspolarisation und den Kerreffekt auf übliche Weise, jedoch mit entsprechend abgeänderter Energie, so erhält man die für die flüssige Phase geltenden Ausdrücke, die sich von den klassischen Formeln nur durch einen Reduktionsfaktor $R(y)$ mit $y = E/kT$ unterscheiden. Durch die Langevin-Funktion $L(y) = \operatorname{ctg} \operatorname{hyp}(y) - 1/y$ ausgedrückt, ergibt sich der Reduktionsfaktor für die Orientierungspolarisation zu:

$$R(y) = 1 - L^2(y)$$

und für den Kerreffekt von Dipolflüssigkeiten zu:

$$R'(y) = \frac{3L(y)}{y}\left[2 - \frac{3L(y)}{y} - \frac{2}{9} \cdot \frac{1}{y^2}\left(\frac{3L(y)}{y}\right)^2\right].$$

Für den Kerreffekt dipolloser Flüssigkeiten gilt ein ähnlicher Faktor, der sich aber nicht explizit angeben läßt. Debye und seine Schüler[1]) haben die Rotationsbehinderungsenergie einiger Dipolflüssigkeiten aus Messungen der Molekularpolarisation, der dielektrischen Sättigungserscheinungen in hohen Feldern und des Kerreffekts ausgerechnet und recht gute, wenn auch nicht quantitative Übereinstimmung gefunden. Horst Müller setzt, unter Annahme einer gitterartigen Struktur in nächster Umgebung eines Dipols, die Behinderungsenergie proportional zu $\mu^2/r^3 = C \cdot N_{\mathrm{ccm}} \cdot \mu^2$; den temperaturunabhängigen Faktor C bestimmt er empirisch zu 3,8. Demnach müßte die Behinderungsenergie bei reinen Dipolstoffen der Dichte proportional sein, was bei der Orientierungspolarisation aber nicht beim Kerreffekt erfüllt ist.

Wäre für die Wechselwirkung der Moleküle in Flüssigkeiten nur das Behinderungspotential maßgebend, würde also das innere Feld durch das Lorentz-Lorenz-Feld wiedergegeben werden können, so wären die Abweichungen der elektrischen und der magnetischen Doppelbrechung von der Orientierungstheorie prozentual gleich, da derselbe Reduktionsfaktor für beide Effekte gelten würde. Da dies jedoch, wie die vorliegenden Messungen zeigen, nicht der Fall ist, muß außerdem das innere Feld eine erhebliche Rolle spielen. Hans Mueller[2]) hat versucht, zusätzlich der Rotationsbehinderung den Einfluß des inneren Feldes auf den Kerreffekt unpolarer Flüssigkeiten zu berücksichtigen. Seine Ausführungen sind jedoch reichlich kompliziert und führen zu dem nicht verständlichen Resultat, daß selbst eine sehr große Behinderungsenergie keinen Einfluß auf den Kerreffekt hat, sobald keine Anisotropie des inneren Feldes vorhanden ist. Ihre Verbesserung und Erweiterung auf beliebig gestaltete Moleküle würde eine eingehende Prüfung an Hand des experimentellen Materials zulassen.

1) Rehaag-Stuart, Physik. Zeitschr. **38**, 1027, 1937.
2) Borchert, Physik. Zeitschr. **39**, 156, 1938.
3) Guillen, Ann. de Phys. **8**, 555, 1937.
4) Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100 und 193, 1935; Chem. Rev. **19**, 171, 1935; Bull. de la Cl. des Sciences (Brüssel) **21**, 166, 1935.

1) Debye-Ramm, Ann. d. Phys. **28**, 28, 1937; Friedrich, Physik. Zeitschr. **38**, 318, 1937; Horst Müller, Physik. Zeitschr. **38**, 498, 1937.
2) Hans Mueller, Phys. Rev. **50**, 547, 1936.

Während nun die Anisotropie des inneren elektrischen Feldes sowohl die elektrostatischen als auch die optischen Polarisierbarkeiten in gleicher Weise beeinflußt, bleiben die diamagnetischen wegen ihrer Kleinheit ungeändert; das innere magnetische Feld kann gleich dem äußeren gesetzt werden (siehe S. 774). Demnach wäre für elektrische und magnetische Doppelbrechung eine etwas verschiedene Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Betrachten wir nun das gesamte experimentelle Material, so stellen wir fest, daß zwar das Auseinandergehen der Temperaturabhängigkeit vorhanden ist; nun besteht aber die überraschende Tatsache, daß die Cotton-Mouton-Konstanten einiger Flüssigkeiten (besonders Dipolstoffe) sehr viel stärker temperaturabhängig sind als die Theorie verlangt. Dies wird auch durch Beobachtungen anderer Autoren bestätigt. Goldet[1]) hat die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung einiger Flüssigkeiten zusammengestellt und darauf hingewiesen, daß die Wechselwirkung der Dipole die Orientierung im magnetischen Felde beeinflußt, daß also die Cotton-Mouton-Konstante in engerem Zusammenhang mit dem elektrischen Moment der Moleküle stehen muß. Das von ihm angegebene Verhältnis C_2/C_1 ist unserer Definition der molaren Cotton-Mouton-Konstanten gemäß identisch mit MC_2T_2/MC_1T_1. Je kleiner dieses Verhältnis, um so stärker ist die Temperaturabhängigkeit, der Wert 1 entspricht dem von der Orientierungstheorie verlangten $1/T$-Gesetz.

Tabelle V

Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung (Goldet)

Stoff	$\frac{MC_2T_2}{MC_1T_1}$	t_1° C	t_2° C	$\mu \cdot 10^{18}$
Schwefelkohlenstoff[2])	1,06	10	50	0
Naphthalin[3])	1,0	80	130	0
Naphthalin[3])	1,13	130	180	0
Benzol[2])	1,13	10	60	0
Toluol[2])	1,08	20	70	0,37
Äthylbenzol[2])	1,045	20	70	0,46
β-Methylnaphthalin[3])	1,0	34	84	(0,4)
Phenantrol[3])	0,99	100	150	0,56
α-Bromnaphthalin[4]) .	0,975	5	55	1,53
Phenol[4])	0,95	47	97	1,55
Brombenzol[4])	0,89	5	55	1,6
Chlorbenzol[4])	0,88	5	55	1,6
Nitrobenzol[4])	0,865	5	55	3,9
Nitrobenzol[2])	0,871	20	70	3,9
Nitrobenzol[3])	0,882	40	90	3,9

1) Goldet, C. R. **200**, 654, 1935.
2) Goldet, a. a. O.
3) Salceanu, Thèses, Paris 1932.
4) Szivessy, Ann. d. Phys. **68**, 127, 1922.

Tabelle V läßt deutlich erkennen, daß die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung für praktisch dipollose Flüssigkeiten geringer ist als $1/T$, mit wachsendem elektrischem Moment zunimmt und sogar stärker wird als $1/T$. Noch größere Temperaturabnahme hat Hawkes[1]) an einigen normalen Essigsäurealkylestern festgestellt. Aus den von ihm angegebenen Gangunterschieden wurden die molaren Cotton-Mouton-Konstanten unter Voraussetzung konstanter Molekularrefraktion und linearer Temperaturabhängigkeit der Dichte berechnet. Tabelle VI zeigt die mit wachsender Zahl der CH_2-Gruppen zunehmende Temperaturabhängigkeit.

Tabelle VI

Molare Cotton-Mouton-Konstanten der normalen Alkylazetate (Hawkes)

Stoff	t° C	$MC \cdot 10^{18}$ gem.	$MC \cdot 10^{18}$ ber.	Abweichung in Proz.	$\mu \cdot 10^{18}$
Methylazetat	−47,4	1,30$_5$	1,30$_5$	—	1,67
	−23,2	1,16	1,18	−1,7	
	7,9	1,05	1,05	0	
	41,0	0,91	0,94	−3,2	
Äthylazetat	−47,4	1,45	1,45	—	1,76
	−23,2	1,29$_8$	1,31	−1,1	
	7,9	1,05	1,16	−9,5	
	41,0	0,76	1,04	−27	
Propylazetat	−47,4	1,32	1,32	—	(1,7)
	−23,2	1,21	1,19	+1,7	
	7,9	0,88	1,06	−17	
	41,0	0,61	0,95	−36	
Butylazetat	−47,4	1,41	1,41	—	(1,7)
	−23,2	1,16	1,27	−8,7	
	7,9	0,70	1,13	−35	
	41,0	0,49	1,01	−51,5	
Amylazetat	−47,4	1,26	1,26	—	1,70
	−23,2	1,10	1,14	−3,5	
	7,9	0,61	1,01	−39,5	
	41,0	0,39	0,91	−57	

Da die molekulare Struktur der Flüssigkeiten mit steigender Temperatur dem Gaszustand ähnlicher wird, ist man geneigt, wegen der im Vergleich zur Orientierungstheorie zu starken Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung bei einigen Substanzen auf eine Vergrößerung der molaren Cotton-Mouton-Konstante in der Flüssigkeit gegenüber dem Gaswert durch die Wechselwirkung der Moleküle zu schließen. Diese Annahme wird durch die wenigen vorhandenen Messungen des Cotton-Mouton-Effekts an Gasen erhärtet. Flüssiger Sauerstoff hat nach Untersuchungen von Bizette-Belling[2]) eine Temperaturabhängigkeit,

1) Hawkes, Phys. Rev. **53**, 84, 1938.
2) Bizette-Belling, C. R. **202**, 2143, 1936.

die zwischen $1/T^2$ und $1/T^3$ liegt; dem entspricht, daß die Cotton-Mouton-Konstante des gasförmigen Sauerstoffs wie die des Stickstoffs kleiner ist als die der Flüssigkeit (siehe Tabelle VII). Die molaren Konstanten der magnetischen Doppelbrechung für die bei Zimmertemperatur und 100 Atm. Druck gemessenen Gase wurden auf die Meßtemperatur der Flüssigkeit umgerechnet, und zwar bei Sauerstoff (paramagnetisch) mit $1/T^2$, bei Stickstoff mit zu $1/T$ proportionaler Temperaturabhängigkeit.

Tabelle VII

Molare Cotton-Mouton-Konstanten von O_2 u. N_2

Stoff		t° C	$MC \cdot 10^{17}$
O_2	gasförmig[1])	$-183{,}4$	$-7{,}6$
	flüssig[2])		$-9{,}2$
N_2	gasförmig[1])	$-194{,}5$	$-0{,}17$
	flüssig[2])		$-0{,}23$

Neuerdings hat König[3]) auch für den Dampf des Nitrobenzols eine erheblich kleinere magnetische Doppelbrechung als für die Flüssigkeit gefunden, was deren anormal starker Temperaturabhängigkeit entspricht. Die Cotton-Mouton-Konstante des Benzols ist dagegen weniger temperaturempfindlich als die Orientierungstheorie verlangt, und entsprechend für den Gaszustand größer als für die Flüssigkeit (Faktor 2,04).

Es gilt nun, die Gründe für die anormal starke Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung zu finden. Theoretische Überlegungen von Frenkel-Saveliev[4]) und die Untersuchungen an Graphit von Krishnan-Ganguli[5]) weisen auf die Möglichkeit einer starken Temperaturabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität und ihrer Anisotropie bei aromatischen Stoffen hin. Die von Bhagnatar-Azim-Mathur[6]) an einigen Benzolderivaten beobachtete Abnahme der magnetischen Suszeptibilität mit wachsender Temperatur steht jedoch im Widerspruch zu den Messungen von Cabrera-Fahlenbrach[7]) und ist außerdem zu gering, um die Abweichungen der magnetischen Doppelbrechung vom $1/T$-Gesetz erklären zu können. Die Suszeptibilität der Alkylazetate ist nach Woolbridge[1]) nahezu temperaturunabhängig, auch liegt bei aliphatischen Verbindungen wegen des Fehlens von freien Elektronen theoretisch kein Grund für eine Temperaturabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität oder ihrer Anisotropie vor.

Die Art der Abweichungen bezüglich der Temperaturabhängigkeit der elektrischen und der magnetischen Doppelbrechung von der Orientierungstheorie wird also allein dem Ordnungszustand in Flüssigkeiten zuzuschreiben sein. In einer Arbeit von Peterlin und Stuart wird versucht werden, auf Grund des experimentellen Materials den Einfluß des Behinderungspotentials, der Anisotropie des inneren Feldes sowie der Dipolassoziation auf die elektrische und die magnetische Doppelbrechung theoretisch zu erfassen.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. A. Stuart, möchte ich für die Leitung der Arbeit und seine stetige Hilfe aufrichtig danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung des Weißschen Elektromagneten zu Dank verpflichtet.

1) Cotton-Belling, C. R. **198**, 1889, 1934.
2) Lainé, C. R. **196**, 1218, 1933.
3) König, Ann. d. Phys. **31**, 289, 1938.
4) Frenkel-Saveliev, Physik. Zeitschr. der Sowjetunion **12**, 435, 1937.
5) Krishnan-Ganguli, Nature **139**, 55, 1937.
6) Bhagnatar-Azim-Mathur, Phil. Mag. **16**, 580, 1932.
7) Cabrera-Fahlenbrach, Zeitschr. f. Phys. **82**, 759, 1933 und **85**, 568, 1933.

1) Woolbridge, Phys. Rev. **48**, 672, 1935.

Berlin, I. Physikalisches Institut der Universität, Abteilung Stuart, Mai 1938.

(Eingegangen 15. August 1938)

Kataphorese von Gasblasen

Von Alfred Klemm

1. Einleitung

Daß Gasbläschen in Wasser zur positiven Elektrode wandern, hat schon Quincke 1861 entdeckt, jedoch wurde die exakte Messung der Wanderungsgeschwindigkeit erst mit einer von Mc. Taggart 1914 erdachten Versuchsanordnung möglich:

Man bringt eine Blase in ein mit Flüssigkeit angefülltes geschlossenes zylindrisches Glasgefäß von etwa 3 cm Durchmesser und versetzt das Gefäß in rasche Rotation um seine horizontal gestellte Achse, so daß die Blase nicht aufsteigen kann. Legt man nun in Richtung der Rotationsachse ein homogenes elektrisches Feld an, so wandert die Blase längs der Achse.

Zur sauberen Durchführung dieses Versuches ist eine außerordentlich gleichmäßige Rotation erforderlich. Quantitative Messungen sind Thomas Alty[1]) 1924 an Gasblasen in Wasser gelungen.

1) Thomas Alty, Proceedings A. 106. 315. 1924

Während bekanntlich die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit fester Teilchen nicht von der Teilchengröße abhängt, wandern Gasblasen um so schneller, je kleiner sie sind. Das gilt bei Gasblasen in Wasser, Anilin, Azeton, Alkohol usw., also offenbar in allen Flüssigkeiten[1]).

Es soll nun die Aufgabe dieser Veröffentlichung sein, die Theorie der Kataphorese fester Kugeln zu erweitern zu einer Theorie der Kataphorese von Kugeln beliebiger Viskosität.

Am Schluß werden wir das Ergebnis unserer Überlegungen mit den experimentellen Resultaten Altys vergleichen und einige Folgerungen über den Aufbau der freien Wasseroberfläche ziehen.

2. Der kataphoretische Geschwindigkeitssprung an einer ebenen Phasengrenze

An der Grenze zwischen zwei Phasen befindet sich stets eine Schicht, welche andere physikalische und chemische Eigenschaften besitzt als die beiden Phasen in ihrem Innern. Diese Schicht nennen wir die Kapillarschicht.

Sind bewegliche Dipolmoleküle vorhanden, so werden sie sich in der Kapillarschicht irgendwie ausrichten und eine Raumladung bilden. Diese Raumladung besteht also nicht aus einzelnen freibeweglichen Ladungen, sondern aus Dipolen. Wenn die z-Achse senkrecht zu einer ebenen Phasengrenze orientiert ist, gilt in konventionellen elektrostatischen Einheiten:

$$\frac{\partial^2 \psi'}{\partial z^2} = -4\pi\varrho' . \qquad (1)$$

ψ' = durch Dipole erzeugtes Potential.
ϱ' = aus Dipolen bestehende Raumladung.

ψ' normieren wir so, daß es für $z = +\infty$ verschwindet und für $z = -\infty$ den Wert ψ_0' hat.

Ferner können auch Ionen vorhanden sein, die sich in der Kapillarschicht anordnen und ihrerseits eine Raumladung bilden:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -4\pi\varrho . \qquad (2)$$

ψ = durch Ionen erzeugtes Potential.
ϱ = aus Ionen bestehende Raumladung.

1) Die meisten in Altys Arbeit abgebildeten Kurven zeigen ein Maximum der Wanderungsgeschwindigkeit bei 0,2 mm Blasendurchmesser. Wir legen jedoch auf dieses Maximum und auf den zu kleinen Durchmessern gehörigen Kurvenast in dieser Abhandlung keinen Wert. Ob der Grund für das Abbiegen der Kurven darin zu suchen ist, daß die kleinsten Bläschen gewöhnlich unruhig sind und ihre Größe sehr rasch ändern, oder ob sich hier ein Relaxationseffekt bemerkbar macht, vermögen wir vorläufig nicht zu entscheiden.

Wir nennen das Gebiet, in dem ϱ von Null merklich verschieden ist, die Ionenatmosphäre. ψ möge für $z = \infty$ verschwinden und für $z = -\infty$ den Wert ψ_0 haben. Der gesamte Potentialsprung an der Phasengrenze, den man als Kontaktpotential messen kann, ist $\psi_0' + \psi_0$. Für die Kataphorese spielt jedoch nur das Ionenpotential ψ eine Rolle.

Wenn man nun ein homogenes elektrisches Feld E in der zur Phasengrenze parallelen x-Richtung anlegt, so bewegt sich ein jedes Ion so schnell relativ zur Flüssigkeit, daß seine Reibung mit der Flüssigkeit gleich der elektrischen Kraft ist. Die Dipole erzeugen Elektrostriktion, tragen aber nicht zur Flüssigkeitsströmung bei. Im zeitlichen Mittel ist also die auf die Flüssigkeit im Volumenelement infolge der Reibung übertragene Kraft pro cm³:

$$\varrho E = -\frac{E}{4\pi}\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} .$$

Durch die transportierende Bewegung der Ionen entsteht in der x-Richtung eine makroskopische Flüssigkeitsströmung u mit einem Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z}$, welches die Schubspannung

$$p_{zx} = \mu_s \frac{\partial u}{\partial z} \qquad (3)$$

erzeugt. Die Viskositätskomponente μ_s, die wir hier einführen, kann in der Kapillarschicht von z abhängig sein und ist außerhalb derselben mit der gewöhnlichen Viskosität μ identisch (siehe S. 786). Durch die Schubspannung p_{zx} wird auf ein Volumenelement $dx\,dy\,dz$ in der x-Richtung pro cm³ die Kraft

$$\frac{\partial}{\partial z} p_{zx} = \frac{\partial \mu_s}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial z} + \mu_s \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

ausgeübt. Diese Kraft muß entgegengesetzt gleich der durch die Ionen übertragenen Volumenkraft sein, also:

$$\frac{\partial \mu_s}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial z} + \mu_s \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{E}{4\pi}\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \qquad (4)$$

Wir führen das sog. elektrokinetische Potentia

$$\zeta = -\mu \int_z^\infty \frac{1}{\mu_s}\frac{\partial \psi}{\partial z}\, dz \qquad (5)$$

ein und erhalten als Lösung der Differenzialgleichung (4):

$$u = \bar{u} + \frac{E}{4\pi\mu}\zeta . \qquad (6)$$

Bei $z = -\infty$ sei $u = \bar{u}'$ und $\zeta = \zeta_0$.
Bei $z = \infty$ sei $u = \bar{u}$ und $\zeta = 0$.

Es folgt:

$$\zeta_0 = -\mu \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\mu_s} \frac{\partial \psi}{\partial z}\, dz, \tag{7}$$

$$\overline{u}' - \overline{u} = \frac{E}{4\pi\mu}\,\zeta_0. \tag{8}$$

Wenn wir uns die Kapillarschicht unendlich schmal denken, so stellt Gleichung (8) die Randbedingung der Strömungsgeschwindigkeit dar. Die tangentiale Geschwindigkeit springt also an der Phasengrenze von $\overline{u}'$ auf $\overline{u}$.

3. Der kataphoretische Geschwindigkeitssprung an einer Kugeloberfläche

Wir wollen nun den Geschwindigkeitssprung ausrechnen, der entsteht, wenn sich in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit ein kugelförmiger Tropfen befindet (Radius $= a$) und ein im Unendlichen homogenes elektrisches Feld angelegt wird. Dazu müssen wir die Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke an der Kugeloberfläche kennen.

Der festgehaltene Kugelmittelpunkt sei Nullpunkt eines kartesischen und eines Polarkoordinatensystems. Die x-Richtung sei Polarachse, ϑ der Polarwinkel, r der Abstand vom Nullpunkt und φ das von der y-Richtung aus im Sinne einer Rechtsschraube um die x-Richtung gezählte Azimut. Der Kosinus des Winkels zwischen zwei Einheitsvektoren i kann aus folgendem Schema entnommen werden:

	$\mathfrak{i}_x$	$\mathfrak{i}_y$	$\mathfrak{i}_z$
$\mathfrak{i}_r$	$\cos\vartheta$	$\sin\vartheta\cos\varphi$	$\sin\vartheta\sin\varphi$
$\mathfrak{i}_\vartheta$	$-\sin\vartheta$	$\cos\vartheta\cos\varphi$	$\cos\vartheta\sin\varphi$
$\mathfrak{i}_\varphi$	0	$-\sin\varphi$	$\cos\varphi$

(9)

Das Feld im Unendlichen sei $E_\infty \mathfrak{i}_x$. Wenn nirgends Leitfähigkeit vorhanden ist, dann ist das Feld außerhalb der Kugel, wie man aus Lehrbüchern der Elektrostatik entnimmt, durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\mathfrak{E} = E_\infty \operatorname{grad}\left\{ r\left(1 - \frac{a^3}{r^3} F_\varepsilon\right)\cos\vartheta \right\}. \tag{10}$$

Dabei ist F_ε ein Faktor, der aus den Dielektrizitätskonstanten außen (ε) und innen (ε') besteht:

$$F_\varepsilon = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{\varepsilon' + 2\varepsilon}. \tag{11}$$

Da aber, wenn überhaupt Kataphorese auftreten soll, die Flüssigkeit außen elektrische Leitfähigkeit besitzen muß, tritt hier an die Stelle der elektrostatischen Randbedingung Div $(\varepsilon\mathfrak{E}) = 0$ (Stetigkeit der Normalkomponenten der Verschiebung) die Randbedingung Div $(\sigma\mathfrak{E}) = 0$ (Stetigkeit der Normalkomponenten des Stromes). Wir haben darum den Faktor F_ε zu ersetzen durch den Faktor F_σ:

$$F_\sigma = \frac{\sigma' - \sigma}{\sigma' + 2\sigma}. \tag{12}$$

σ = spezifische Leitfähigkeit außen.
σ' = spezifische Leitfähigkeit innen.

Damit ist

$$\overline{E_\vartheta} = -E_\infty (1 - F_\sigma)\sin\vartheta. \tag{13}$$

$\overline{E_\vartheta} = \vartheta$-Komponente von $\mathfrak{E}$ bei $r = a$.

Da die Tangentialkomponente der Feldstärke an jeder Phasengrenze stetig ist, dürfen wir so rechnen, als sei die Tangentialkomponente im Bereich der schmalen Ionenatmosphäre von r unabhängig. Mit

$$\zeta = -\mu \int_r^\infty \frac{1}{\mu_s} \frac{\partial \psi}{\partial r}\, dr; \quad \zeta_0 = -\mu \int_a^\infty \frac{1}{\mu_s} \frac{\partial \psi}{\partial r}\, dr \tag{14}$$

und

$$L = \frac{E_\infty}{4\pi\mu}(1 - F_\sigma) \tag{15}$$

ist dann nach Gleichung (6) in der Ionenatmosphäre

$$v_\vartheta = \bar{v}_\vartheta - L\zeta\sin\vartheta \tag{16}$$

und nach Gleichung (8) der Geschwindigkeitssprung an der Phasengrenze:

$$\bar{v}'_\vartheta - \bar{v}_\vartheta = -L\zeta_0\sin\vartheta. \tag{17}$$

$\bar{v}'_\vartheta$ = Strömungsgeschwindigkeit am inneren Rand der Kapillarschicht.

$\bar{v}_\vartheta$ = Strömungsgeschwindigkeit am äußeren Rand der Kapillarschicht.

Wir brauchen später die Komponenten der Strömungsgeschwindigkeit

$$\mathfrak{v} = u\mathfrak{i}_x + v\mathfrak{i}_y + w\mathfrak{i}_z$$

in kartesischen Koordinaten. Zur Transformation benötigt man folgende Formeln:

$$\left.\begin{aligned}
\cos\vartheta &= \frac{x}{r}, & \cos\varphi &= \frac{y}{\sqrt{y^2+z^2}},\\
\sin\vartheta &= \frac{\sqrt{y^2+z^2}}{r}, & \sin\varphi &= \frac{z}{\sqrt{y^2+z^2}},\\
\frac{\partial}{\partial x}\frac{x}{r^3} &= \frac{1}{r^3}\left(1 - 3\frac{x^2}{r^2}\right),\\
\frac{\partial}{\partial y}\frac{x}{r^3} &= -\frac{3}{r^3}\frac{xy}{r^2},\\
\frac{\partial}{\partial z}\frac{x}{r^3} &= -\frac{3}{r^3}\frac{xz}{r^2}.
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Gleichung (17) transformiert sich dann wegen

$$\bar{v}_r' = 0\,, \qquad \bar{v}_r = 0\,, \qquad v_q' = 0\,, \qquad v_q = 0$$

nach einer kleinen Zwischenrechnung mittels Gleichung (9) und (18) in den dreifachen Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} \bar{u}' - \bar{u} &= \frac{a^3\zeta_0}{3} L\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{x}{r^3}\right)_{r=a} + \frac{2\zeta_0}{3} L\,, \\ \bar{v}' - \bar{v} &= \frac{a^3\zeta_0}{3} L\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{x}{r^3}\right)_{r=a}\,, \\ \bar{w}' - \bar{w} &= \frac{a^3\zeta_0}{3} L\left(\frac{\partial}{\partial z}\frac{x}{r^3}\right)_{r=a}\,. \end{aligned}\right| \qquad (19)$$

Dies ist die Randbedingung der Strömungsgeschwindigkeit bei der Kataphorese der Kugel.

4. Die dynamische Oberflächenspannung an einer ebenen Phasengrenze

Bei der Aufstellung der Spannungsrandbedingung müssen wir die Spannung in der Kapillarschicht berücksichtigen. Diese ist nicht durch die gewöhnliche statische Oberflächenspannung gegeben, sondern wir haben, wie J. Boussinesq[1]) gezeigt hat, mit einer von der Deformationsgeschwindigkeit abhängigen sog. dynamischen Oberflächenspannung zu rechnen.

Wir werden uns die Verhältnisse wieder an einer ebenen Phasengrenze klarmachen, deren normale Richtung die z-Achse sei. Innerhalb einer gewissen Schicht, die wir die Haut nennen wollen, wirken andere Kräfte als im Innern der beiden Phasen und verursachen eine Änderung der Struktur und damit der Viskosität. Da die z-Richtung in der Haut bevorzugt ist, wird die Viskosität anisotrop sein. Wir wollen zunächst untersuchen, durch welche Beziehungen die Spannungskomponenten, p_{xx}, p_{xy} usw., in der Haut mit den neun Komponenten der Deformationsgeschwindigkeit

$$\left|\begin{matrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{matrix}\right| \qquad (20)$$

verknüpft sind.

Bei kleinen Geschwindigkeiten werden die Spannungskomponenten in erster Näherung linear von den Komponenten der Deformationsgeschwindigkeit abhängen, und wegen der Gleichberechtigung der x- und y-Richtung ist daher der allgemeinste Ansatz folgender:

$$\left.\begin{aligned} p_{xx} &= -p + p_{ig}' + \mu_1\frac{\partial u}{\partial x} + \mu_2\frac{\partial v}{\partial y} + \mu_3\frac{\partial w}{\partial z}\,, & p_{xy} &= p_{yx} = \mu_6\frac{\partial v}{\partial x} + \mu_6\frac{\partial u}{\partial y}\,, \\ p_{yy} &= -p + p_{ig}' + \mu_2\frac{\partial u}{\partial x} + \mu_1\frac{\partial v}{\partial y} + \mu_3\frac{\partial w}{\partial z}\,, & p_{yz} &= p_{zy} = \mu_7\frac{\partial w}{\partial y} + \mu_8\frac{\partial v}{\partial z}\,, \\ p_{zz} &= -p + \mu_4\frac{\partial u}{\partial x} + \mu_4\frac{\partial v}{\partial y} + \mu_5\frac{\partial w}{\partial z}\,, & p_{zx} &= p_{xz} = \mu_8\frac{\partial u}{\partial z} + \mu_7\frac{\partial w}{\partial x}\,. \end{aligned}\right| \qquad (21)$$

Da bei Umkehrung einer Koordinatenrichtung die Normalspannungen p_{xx}, p_{yy}, p_{zz} ungeändert bleiben, die Nicht-Diagonalglieder der Matrix (20) hingegen dabei ihr Vorzeichen unter Umständen wechseln, können in den Normalspannungen nur die Diagonalglieder der Matrix (20) vorkommen. In p_{xy} kann nur $\frac{\partial u}{\partial y}$ und $\frac{\partial v}{\partial x}$ auftreten, denn die Schubspannung p_{xy} kehrt ihr Vorzeichen um, wenn man die Richtung der x-Achse umkehrt, sie kehrt das Vorzeichen jedoch nicht um, wenn man die Richtung der z-Achse umkehrt, und ebenso verhalten sich nur die Vorzeichen von $\frac{\partial u}{\partial y}$ und $\frac{\partial v}{\partial x}$. Auf diese Weise läßt sich begründen, daß Gleichung (21) der allgemeinste Ansatz ist. Außerhalb der Haut ist:

$$p_{ig}' = 0\,, \quad \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = 0\,, \quad \mu_1 = \mu_5 = 2\mu\,, \quad \mu_6 = \mu_7 = \mu_8 = \mu\,.$$

Die μ sind von z abhängende Komponenten des Viskositätstensors. Die Spannungskomponenten werden durch den Ansatz (21) in zwei Teile gespalten, einen von der Deformationsgeschwindigkeit abhängenden Teil und einen von ihr unabhängenden Teil. Der von der Deformationsgeschwindigkeit unabhängige Teil besteht aus dem statischen Druck p und der tangentialen Spannung p_{ig}', welche die statische Oberflächenspannung f erzeugt:

$$f = \int_{-\infty}^{+\infty} p_{ig}'\,dz\,. \qquad (22)$$

Bei stationären Strömungen (nur um solche handelt es sich hier) ist

$$\operatorname{div}\varrho\mathfrak{v} = \varrho\operatorname{div}\mathfrak{v} + w\frac{\partial\varrho}{\partial z} = 0\,.$$

ϱ = Dichte.

1) J. Boussinesq, Ann. d. Chim. et Phys. **29**, 349, 1913.

Da in der Haut w sehr klein ist, dürfen wir das Glied $w\frac{\partial \varrho}{\partial z}$ vernachlässigen und somit die Inkompressibilitätsbedingung

$$\frac{\partial w}{\partial z} = -\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right), \tag{23}$$

auch auf die Haut erstrecken. Ferner dürfen wir, da w klein ist, noch setzen:

$$\frac{\partial w}{\partial x} = \frac{\partial w}{\partial y} = 0. \tag{24}$$

Mit Gleichung (23) und (24) erhält man aus Gleichung (21):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}_{xx} &= -p + p'_{ie} + (\mu_2 - \mu_3)\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) + (\mu_1 - \mu_2)\frac{\partial u}{\partial x}; & \mathfrak{p}_{xy} &= \frac{1}{2}(\mu_1 - \mu_2)\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right) \\ \mathfrak{p}_{yy} &= \cdots\cdots\cdots\

die zweite

$$\frac{1}{a\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial t}a\sin\vartheta=\frac{\cos\vartheta\,v_\vartheta}{a\sin\vartheta}=\frac{1}{a}(M-L\zeta)\cos\vartheta \qquad (t=\text{Zeit}).$$

Setzt man diese Hauptdilatationsgeschwindigkeit in Gleichung (26) ein, so ergibt sich, wenn man sinngemäß die Indizes der kartesischen Koordinaten durch die Indizes der Polarkoordinaten ersetzt:

$$F_{\vartheta\vartheta}=F_{\varphi\varphi}=f+\frac{2}{a}\int_0^\infty(M-L\zeta)\lambda_1 dr\cos\vartheta. \qquad (29)$$

Definiert man jetzt zwei Konstanten e und c durch

$$e=2\int_0^\infty\lambda_1 dr, \qquad (30)$$

$$c=2\int_0^\infty\zeta\lambda_1 dr, \qquad (31)$$

so erhält man:

$$F_{\vartheta\vartheta}=F_{\varphi\varphi}=f+\frac{1}{a}(Me-Lc)\cos\vartheta. \qquad (32)$$

Von nun an denken wir uns die Kapillarschicht unendlich schmal und reden nur noch von einer Phasengrenze, in der die durch Gleichung (32) gegebene Grenzflächenspannung wirksam ist.

Durch die Grenzflächenspannung wird auf jedes Flächenelement der Kugeloberfläche eine Kraft pro cm² ausgeübt, deren Komponenten wir in Polarkoordinaten mit P_{rr}, $P_{r\vartheta}$ und $P_{r\varphi}$ bezeichnen. Wenn $F_{\vartheta\vartheta}$ und $F_{\varphi\varphi}$ nur von ϑ abhängende Hauptoberflächenspannungen sind [dies ist in Gleichung (32) der Fall], so gilt, wie man mit Hilfe von Kräfteparallelogrammen an einem gekrümmten Oberflächenelement der Kugel einsieht[1],

$$\left.\begin{aligned}P_{rr}&=-\frac{1}{a}(F_{\vartheta\vartheta}+F_{\varphi\varphi}),\\ P_{r\vartheta}&=\frac{1}{a}\left|\frac{\partial F_{\vartheta\vartheta}}{\partial\vartheta}+(F_{\vartheta\vartheta}-F_{\varphi\varphi})\operatorname{cotg}\vartheta\right|,\\ P_{r\varphi}&=0.\end{aligned}\right| \qquad (33)$$

Wir setzen Gleichung (32) in Gleichung (33) ein und erhalten:

$$\left.\begin{aligned}P_{rr}&=-\frac{2}{a}\left|f+\frac{1}{a}(Me-Lc)\cos\vartheta\right|,\\ P_{r\vartheta}&=-\frac{1}{a^2}(Me-Lc)\sin\vartheta,\\ P_{r\varphi}&=0.\end{aligned}\right| \qquad (34)$$

Die Spannung [Gleichung (34)] transformieren wir mit Hilfe von Gleichung (9) und (18) in kartesische Koordinaten:

$$\left.\begin{aligned}P_{rx}&=a(Me-Lc)\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{x}{r^3}\right)_{r=a}-\frac{2f}{a}\frac{x}{a},\\ P_{ry}&=\cdots\cdots\frac{\partial}{\partial y}\cdots\cdots\frac{y}{a},\\ P_{rz}&=\cdots\cdots\frac{\partial}{\partial z}\cdots\cdots\frac{z}{a}.\end{aligned}\right| \qquad (35)$$

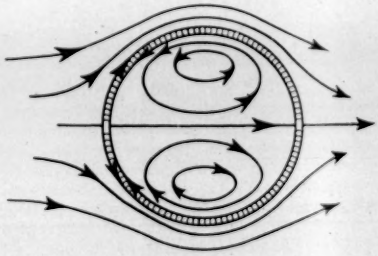
Wenn $\overline{p_{rx}}$, $\overline{p_{ry}}$ und $\overline{p_{rz}}$ die vom äußeren und $\overline{p_{rx}'}$, $\overline{p_{ry}'}$ und $\overline{p_{rz}'}$ die vom inneren Medium auf die Phasengrenze übertragenen Spannungskomponenten sind, so lautet die Gleichgewichtsbedingung an der Phasengrenze:

$$\overline{p_{rx}}-\overline{p_{rx}'}+P_{rx}=0 \quad \text{usw.} \qquad (36)$$

Dies ist die Spannungsrandbedingung bei der Kataphorese der Kugel.

6. Lösung mit Hilfe eines allgemeinen Ansatzes von Lamb

Wir haben uns nun zu überlegen, welche Strömungen im Innern der Kugel und im ganzen äußeren Bereich stattfinden, wenn die bereits besprochenen Randbedingungen vorgeschrieben sind. Die Anschauung sagt uns ohne weiteres, wie das Strömungsbild im wesentlichen aussehen wird. Die folgende Zeichnung stellt das Stromlinienbild schematisch dar in einem mit der Kugel bewegten Koordinatensystem. Die Kapillarschicht ist schraffiert und der größeren Deutlichkeit halber übertrieben dick gezeichnet.



Für die Rechnung machen wir die für Stokessche Strömungen charakteristischen Annahmen:

Innen und außen inkompressible zähe Flüssigkeit.

Schleichende Bewegung, darum Streichung der Trägheitsglieder in der Navier-Stokesschen Gleichung.

Außen unendlich ausgedehnte Flüssigkeit.

Stationärer Zustand für ein mit der Kugel bewegtes Koordinatensystem.

1) Ausführliche Ableitung bei Boussinesq l. c.

Wir haben also das Gleichungssystem

$$\mu \Delta \mathfrak{v} = \operatorname{grad} p\,, \qquad \operatorname{div} \mathfrak{v} = 0$$

unter Erfüllung der bereits festgelegten Randbedingungen zu lösen. Die Ansätze entnehmen wir dem Lehrbuch von Lamb[1]). Wir finden in Kapitel XI § 337 die Ansätze für die äußere ungestrichene Strömung in den Formeln (4), (5) und (6), für die innere gestrichene Strömung in den Formeln (20), (21) und (23), sie lauten:

$$u = \left(B - \frac{r^2}{6\mu} A\right) \frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{r^3} + \frac{2}{3\mu r} A + U \quad \text{usw.}, \tag{37}$$

$$xu + yv + zw = \left(U - \frac{2}{r^3} B + \frac{1}{\mu r} A\right) x\,, \tag{38}$$

$$p_{rx} = \left(rA - \frac{6\mu}{r} B\right) \frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{r^3} - \frac{1}{r^2} A - \frac{x}{r} p_0 \quad \text{usw.}, \tag{39}$$

$$u' = \frac{r^5}{30\mu'} A' \frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{r^3} + \frac{r^2}{6\mu'} A' + B' \quad \text{usw.}, \tag{40}$$

$$xu' + yv' + zw' = \left(\frac{r^2}{10\mu'} A' + B'\right) x\,, \tag{41}$$

$$p'_{rx} = \left(\frac{3r^4}{10} A' + \frac{r^4}{3} K\right) \frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{r^3} - \frac{r}{3} K - \frac{x}{r} p'_0 \quad \text{usw.} \tag{42}$$

Es bedeuten:

p_{rx} = x-Komponente der Kraft pro cm², die an einem Flächenelement mit der Normalen-Richtung i_r angreift. Das ist also eine Spannungskomponente.

$U i_x$ = Strömungsgeschwindigkeit im Unendlichen.

p_0 = Druck im Unendlichen.

p'_0 = Druck im Nullpunkt.

$K i_x$ = Auf das Kugelinnere wirkende, ortsunabhängige äußere Volumenkraft (z. B. Auftrieb).

A, B, A' B' U und p'_0 sind frei verfügbare Konstanten, die durch Erfüllung der Randbedingungen an der Kugeloberfläche zu bestimmen sind. Da an der Kugeloberfläche die äußere und die innere Strömung tangential gerichtet sind, müssen die skalaren Produkte [Gleichung (38) und (41)] bei $r = a$ verschwinden.

$$U - \frac{2}{a^3} B + \frac{1}{\mu a} A = 0\,, \tag{43}$$

$$\frac{a^2}{10\mu'} A' + B' = 0\,. \tag{44}$$

Man erhält aus Gleichung (19), (37) und (40) bei $r = a$ eine weitere Bestimmungsgleichung durch Vergleich der von x unabhängigen Glieder:

$$\frac{a^2}{6\mu'} A' + B' - \frac{2}{3\mu a} A - U - \frac{2\varkappa_0}{3} L = 0\,. \tag{45}$$

Die drei noch fehlenden Bestimmungsgleichungen sind durch Erfüllung der Spannungsrandbedingung (36) zu gewinnen. Wir ersetzen zunächst den in Gleichung (27) eingeführten Faktor M durch die Konstanten des Lambschen Ansatzes.

Aus Gleichung (37) und (43) folgt:

$$\bar{u} = \left(B - \frac{a^2}{6\mu} A\right) \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{r^3}\right)_{r=a} + \frac{2}{a^3} \left(B - \frac{a^2}{6\mu} A\right) \text{usw.}$$

und weiter durch Vergleich mit der Transformation von Gleichung (17) nach (19):

$$M = -\frac{3}{a^3} \left(-\frac{a^2}{6\mu} A + B\right). \tag{46}$$

Nun setzen wir Gleichung (35), (39) und (42) in Gleichung (36) ein und erhalten daraus, indem wir M gemäß Gleichung (46) eliminieren, bei $r = a$ die folgenden drei Bestimmungsgleichungen:

$$p'_0 - p_0 - \frac{2f}{a} = 0\,; \tag{47}$$

$$-\frac{1}{a^2} A + \frac{a}{3} K = 0\,, \tag{48}$$

$$aA - \frac{6\mu}{a} B - \frac{3a^4}{10} A' - \frac{a^4}{3} K - \frac{3e}{a^2} B + \frac{3e}{6\mu} A - acL = 0\,. \tag{49}$$

1) Lamb, Hydrodynamics 1916, Chap. XI.

Wir haben jetzt nur noch aus den 6 Gleichungen (43), (44), (45), (47), (48) und (49) die 6 Unbekannten A, A', B, B', U und p_0' zu bestimmen. Aus Gleichung (48), (43) und (44) folgt:

$$A = \frac{a^3}{3} K ; \qquad B = \frac{a^3}{2} U + \frac{a^5}{6\mu} K ; \qquad B' = -\frac{a^2}{10\mu'} A' .$$

Dies gibt in Gleichung (45) und (49) eingesetzt:

$$\frac{2a^2}{30\mu'} A' - \frac{2a^2}{9\mu} K - U - \frac{2\zeta_0}{3} L = 0 , \tag{50}$$

$$\frac{3a^4}{10} A' + \left(a^4 + \frac{ea^3}{3\mu}\right) K + \left(3\mu a^2 + \frac{3}{2} ea\right) U + acL = 0 . \tag{51}$$

Aus Gleichung (50) und (51) folgt durch Elimination von A':

$$2a^2(3\mu a + 3\mu' a + e) K + 9\mu(2\mu a + 3\mu' a + e) U + 6\mu(3\mu' a\zeta_0 + c) L = 0 .$$

Durch Einsetzen des Wertes von L gemäß Gleichung (15) und (12) ergibt sich die gewünschte Endformel:

$$2a^2(3\mu a + 3\mu' a + e) K + 9\mu(2\mu a + 3\mu' a + e) U + \frac{9\sigma(3\mu' a\zeta_0 + c)}{2\pi(\sigma' + 2\sigma)} E_\infty = 0 . \tag{52}$$

Es bedeuten:

a = Kugelradius,
μ = normale Viskosität außerhalb der Kugel,
μ' = normale Viskosität innerhalb der Kugel,
σ = normale spezifische Leitfähigkeit außerhalb der Kugel,
σ' = normale spezifische Leitfähigkeit innerhalb der Kugel,
$K\mathfrak{i}_x$ = Kraft pro cm³ des Kugelinnern,
$U\mathfrak{i}_x$ = Strömungsgeschwindigkeit im Unendlichen bei mit der Kugel bewegtem Koordinatensystem,
$E_\infty\mathfrak{i}_x$ = Feldstärke im Unendlichen,
$\mathfrak{i}_x$ = Einheitsvektor in der x-Richtung,

$$e = 2\int_0^\infty \lambda_1 dr ,$$

r = Abstand vom Kugelmittelpunkt,
λ_1 = durch Gleichung (26) definierte Viskositätskomponente der Haut,

$$c = 2\int_0^\infty \zeta\lambda_1 dr ,$$

ζ = elektrokinetisches Potential $= -\mu\int_r^\infty \frac{1}{\mu_8}\frac{\partial\psi}{\partial r} dr$,
ψ = durch Ionen erzeugtes Potential,
μ_8 = durch Gleichung (3) definierte Viskositätskomponente der Haut,

$$\zeta_0 = -\mu\int_0^\infty \frac{1}{\mu_8}\frac{\partial\psi}{\partial r} dr .$$

Durch Spezialisierungen von Gleichung (52) erhält man die bisher bekannten Formeln für die langsame Bewegung einer Kugel in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit.

$V = -U$ = Geschwindigkeit der Kugel relativ zur Flüssigkeit im Unendlichen = Wanderungsgeschwindigkeit.

a) J. Boussinesq[1]):

$$E_\infty = 0 : \quad V = \frac{2a^2(3\mu a + 3\mu' a + e)}{9\mu(2\mu a + 3\mu' a + e)} K .$$

b) H. Lamb[2]):

$$K = 0 , \quad \mu' = \infty , \quad \sigma' = 0 , \quad \zeta_0 = k\psi_0 :$$

$$V = \frac{k\psi_0}{4\pi\mu} E_\infty .$$

Lamb führt eine dimensionslose Größe (k) ein, um durch diesen Faktor der anormalen Viskosität in der Kapillarschicht Rechnung zu tragen. Er denkt dabei an ein Schlüpfen der Flüssigkeit an der festen Kugelwand.

c) Debye und Hückel[3]):

$$K = 0 , \quad \mu' = \infty , \quad \sigma = \sigma' , \quad \mu_8 = \mu , \quad \psi_0 = \varepsilon\bar{\psi} :$$

$$V = \frac{\varepsilon\bar{\psi}}{6\pi\mu} E_\infty .$$

ε = Dielektrizitätskonstante außerhalb der Kugel.
$\bar{\psi} = \psi_0' + \psi_0$ (siehe S. 784).

1) J. Boussinesq, Ann. d. Chim. et Phys. 29, 349, 1913.
2) H. Lamb, Report of the British Assoc. 495, 1887.
3) Debye und Hückel, Phys. Zeitschr. 25, 49 u. 204, 1924.

Debye und Hückel hatten bei der Ableitung ihrer Formel nicht berücksichtigt, daß das angelegte Feld durch eine größere Kugel verzerrt wird. Auf diese Weise erklärt sich der Unterschied zwischen den Formeln von Helmholtz-Lamb-Smoluchowsky und Debye-Hückel. Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Formel von Debye-Hückel nur bei im Verhältnis zum Kugelradius schmaler Ionenatmosphäre allgemein gültig ist. Die Anmerkung (l. c., S. 50) trifft nur dann zu, wenn das Potential die in der Theorie der starken Elektrolyte bekannte Differentialgleichung $\Delta\psi - \varkappa^2\psi = 0$ erfüllt.

7. Die Oberfläche von reinem Wasser

Die Formel der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von Gasblasen ergibt sich aus Gleichung (52), wenn man μ', σ' und K gleich Null setzt:

$$V = \frac{c}{4\pi\mu(2\mu a + e)} E_\infty . \qquad (53)$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit V wird also um so größer sein, je kleiner der Blasenradius a ist.

Wir formen nun Gleichung (53) noch etwas um:

$$-\frac{300 E_\infty}{10 V} = -120\pi\mu \frac{0{,}1\,\mu D + e}{c} = Z .$$

Z = Zeit in Sekunden, welche die Blase benötigt, um 1 mm gegen ein Feld von 1 Volt/cm anzulaufen, also nach der positiven Elektrode zu wandern.
D = Blasendurchmesser in Millimeter.

Für Luftblasen im Wasser ($\mu = 0{,}01$) erhält man:

$$Z = -3{,}77 \frac{0{,}001\,D + e}{c} .$$

Wir erwarten also, daß Z linear von D abhängt. Nun zeigen tatsächlich Altys Kurven den linearen Zusammenhang zwischen Z und D, und wir können an Hand von Geraden, die wir durch Altys Kurven legen, die Konstanten e und c bestimmen.

Als Beispiel wählen wir aus Altys Arbeit Fig. 3 nebst Tabelle II aus, weil die Blasen, an denen Alty diese Meßreihen aufgenommen hat, ihre Größe besonders langsam änderten, so daß die Oberfläche in jedem Moment vollständig aufgeladen war. Eine frisch gebildete Oberfläche braucht stets eine gewisse Zeit, bis sie mit ihrer Umgebung im Gleichgewicht ist. Man findet

$$e = 1{,}1 \cdot 10^{-4} , \quad c = -6{,}4 \cdot 10^{-6} .$$

Diese Werte gelten für destilliertes Wasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}$ bei Zimmertemperatur.

Wir wollen nun noch die Bedeutung der Konstanten e und c im Zusammenhang besprechen und zeigen, was man auf Grund unserer Überlegungen durch Messung der Kataphorese von Gasblasen über eine Flüssigkeitsoberfläche aussagen kann.

Die statische Oberflächenspannung f und damit die Kapillaritätskonstante hat keinen Einfluß auf den Widerstand, den eine flüssige Kugel bei ihrer Fortbewegung durch eine Flüssigkeit erfährt. Dagegen spielt die Oberflächenzähigkeit eine wichtige Rolle. Wenn Bond und Newton[1]) einen gewissen Parallelismus zwischen dem Reibungswiderstand von flüssigen Kugeln und der Kapillaritätskonstante festgestellt haben, so ist dies wohl dadurch zu erklären, daß eine Phasengrenze, an der starke Kräfte wirken, sowohl eine große Kapillaritätskonstante, als auch eine hohe Oberflächenzähigkeit besitzt.

Meßbar ist eine Konstante e, die wir die Oberflächenviskosität nennen wollen. Dehnt sich eine ebene Haut nach allen tangentialen Richtungen mit vom Ort unabhängiger Dilatationsgeschwindigkeit aus, so daß zur Oberfläche parallele Kreise stets Kreise bleiben, so ist die dynamische Oberflächenspannung F mit der statischen Oberflächenspannung f und mit der Dilatationsgeschwindigkeit $\frac{\partial u}{\partial x}$ verknüpft durch die Beziehungen

$$F = f + e \frac{\partial u}{\partial x} .$$

Die Dimension der Oberflächenviskosität ist dyn · sec/cm, die einer Viskosität dagegen dyn · sec/cm².

Mit $f = 72$ und $e = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ ergibt sich für destilliertes Wasser bei Zimmertemperatur

$$F = 72 + 1{,}1 \cdot 10^{-4} \frac{\partial u}{\partial x} .$$

Der Unterschied zwischen der dynamischen und der statischen Oberflächenspannung ist also bei normalen Dilatationsgeschwindigkeiten verhältnismäßig sehr gering.

Über die Dicke der Haut und über den Verlauf der Viskosität innerhalb der Haut erfahren wir aus den Messungen nichts, da wir nur das Integral

$$e = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda_1 dz$$

erhalten, welches ein Ausdruck ist für die Gesamtwirkung der Haut.

1) Bond und Newton, Phil. Mag. **5**, 794, 1928.

Wenn wir dennoch ungefähr angeben wollen, um wieviel die Viskosität in der Haut größer ist als im Innern des Wassers, so müssen wir die Dicke der Haut abschätzen und eine Annahme machen über den Verlauf von λ_1.

Nehmen wir z. B. an, λ_1 sei in der Haut konstant und die Dicke der Haut sei 50 Å, so ergibt sich mit $c = 10^{-4}$

$$\lambda_1 = 100 .$$

Die Bedeutung von λ_1 wird am einfachsten aus folgendem ersichtlich:

Bei bezüglich der x-y-Ebenen kreistreuer Dilatation einer ebenen Haut gilt:

$$p'^{F}_{zz} = p'_{zz} + 2\lambda_1 \frac{\partial u}{\partial x} ;$$

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} p'^{F}_{zz} dz ; \quad f = \int_{-\infty}^{+\infty} p'_{zz} dz .$$

Im homogenen Flüssigkeitsinnern lautet die entsprechende Beziehung:

$$p_{zz} = -p + 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} .$$

Es hat also einen Sinn, die Viskositätskomponente λ_1 mit der Viskosität $\mu = 0{,}01$ des Wassers zu vergleichen, und wir können vorbehaltlich der über die Dicke der Haut gemachten Annahme aussagen, daß die Viskosität bei Wasser an der Oberfläche größenordnungsmäßig auf das Zehntausendfache des normalen Wertes ansteigt.

Außer e kann durch die Messung die Konstante c bestimmt werden. Um uns die Bedeutung von c zu verdeutlichen, betrachten wir wieder eine bezüglich der Ebenen $z =$ konstant kreistreue Dilatation einer ebenen Haut. Die Dilatationsgeschwindigkeit sei aber jetzt von der Normalenrichtung z abhängig. Es sei nämlich

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = k\zeta ,$$

wo k eine Konstante und ζ eine Funktion von z ist.

Dann ist

$$p'_{zz} = p'_{zz} + 2k\zeta\lambda_1$$

und mit

$$c = 2\int_{-\infty}^{+\infty} \zeta\lambda_1 dz$$

wird

$$F = f + kc .$$

Bei der Kataphorese ist diese, den Verlauf der Dilatationsgeschwindigkeit in der Haut bestimmende, von z abhängige Funktion das elektrokinetische Potential:

$$\zeta = -\int_{z}^{\infty} \frac{\mu}{\mu_s} \frac{\partial \psi}{\partial z} dz .$$

ψ ist das durch die Ionenraumladung ϱ erzeugte Potential:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -4\pi\varrho$$

und μ_s eine Viskositätskomponente in der Haut, die durch folgende Beziehung definiert ist:

$$p_{zx} = \mu_s \frac{\partial u}{\partial z} .$$

Da nun $\frac{\partial \psi}{\partial z}$ außerhalb der Ionenatmosphäre verschwindet und $\frac{\mu}{\mu_s}$ innerhalb der Haut sehr klein ist, würde ζ überall sehr klein bleiben, wenn nicht die Ionenatmosphäre breiter wäre als die Haut. Denn nur in einem Gebiet der Kapillarschicht, welches zwar zur Ionenatmosphäre, aber nicht zur Haut gehört, kann der Integrand $\frac{\mu}{\mu_s} \frac{\partial \psi}{\partial z}$ des Integrals ζ groß sein. Wir kommen also zu dem ohnehin plausiblen Schluß, daß die Ionenatmosphäre von der Oberfläche aus weiter in das Wasser hineinreicht als die Haut.

Dadurch läßt sich die Entstehung der balloelektrischen Erscheinungen (Wasserfalleffekt usw.) besonders zwanglos erklären. Man kann sich nämlich sehr gut vorstellen, daß die negativ geladene Haut eines Wassertropfens durch Luftströme oder andere mechanische Angriffe von der übrigen Flüssigkeit stückweise losgerissen wird, wodurch die negative Aufladung der feinsten Tröpfchen entsteht, während die größeren Tropfen positiv geladen zurückbleiben. Ohne die Vorstellung der hochviskosen Haut ist es schwer verständlich, warum das Zerreißen vornehmlich so stattfindet, daß dabei die Ladungen getrennt werden.

Über die Menge und Verteilung der Ionen in der Ionenatmosphäre können wir auf Grund der Kataphoresemessung nicht viel aussagen, denn die meßbare Konstante c enthält das Ionenpotential als Integrand verkoppelt mit den Viskositäten.

Wir wollen jedoch die vielleicht berechtigte Annahme machen, daß die Viskosität am inneren Rande der Haut sprungartig von sehr hohen Werten zur normalen Viskosität des Wassers übergeht. Dann ist, wie man leicht einsieht, $\frac{c}{e} = \psi_R$ das Ionenpotential an diesem

Rande gegenüber dem Flüssigkeitsinneren. Man erhält für destilliertes Wasser:

$$\psi_R = -5{,}8 \cdot 10^{-2} \text{ el. stat. Einh.} = -17{,}4 \text{ Volt.}$$

Das Potential der Dipole wird bei Wasser ein positives Vorzeichen haben, so daß beide Potentiale zusammen sich weitgehend kompensieren und nur ein kleines Gesamtpotential übrigbleibt.

Zu den vorgetragenen Überlegungen wurde ich angeregt durch Beobachtung und Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von Gasblasen in Wasser und anderen Flüssigkeiten. Die theoretische Beherrschung dieser Vorgänge erschien mir außerordentlich interessant und wichtig vor allem deshalb, weil sie einen Weg darstellt zur Erkenntnis der so schwer zu erforschenden Eigenschaften der Flüssigkeitsoberflächen, deren Bedeutung besonders von seiten der Chemiker immer mehr erkannt wird.

Die Arbeit vollführte ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität in München unter der fürsorglichen Obhut von Herrn Dozent Dr. Hans Fromherz. Die Theorie habe ich in engster Zusammenarbeit mit meinem Studienfreund Herrn Dr. Ludwig Waldmann ausgedacht. Beiden Herren danke ich für die liebenswürdige und wertvolle Hilfe, mit der sie mich bei meiner Arbeit unterstützt haben, auf das herzlichste.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Arnold Sommerfeld, bin ich zu größtem Dank verpflichtet für die aufmunternde Anteilnahme an meinen Bemühungen und für die Durchsicht der Arbeit.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen 5. September 1938)

Theoretische Betrachtungen über die Gleichrichterwirkung

Von F. H. Müller

Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Siemens & Halske AG.

Nach Waibel[1]) sind für das Zustandekommen der Unipolarität der Sperrschicht beim Cu_2O-Gleichrichter folgende Bedingungen wesentlich:

1. Das Vorhandensein eines inhomogenen Feldes (Bedingung a).

2. Die Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit des Halbleitermaterials (b), d. h. die Existenz einer Grenzfeldstärke, oberhalb welcher der spezifische Widerstand des Halbleiters wesentlich absinkt.

Es ist dabei gleichgültig, auf welche Weise das inhomogene Feld zustande kommt. Man kann es erzielen durch die Anordnung Spitze gegen Halbleiterplatte (Detektor) oder durch eine Leitfähigkeitsschichtung (Cu_2O-Gleichrichter)[1]). Die Waibelschen Überlegungen zeigen außerdem, daß eine Stoßionisation, mindestens für die technischen Gleichrichter, keine Rolle spielen kann, da Gleichrichtung schon bei am Element wirkenden Spannungen von 0,01 Volt feststellbar ist, während die Ablösearbeit für ein Elektron vom Atomrumpf sich auf etwa 0,5 Volt beläuft. Ebensowenig können Austritts- bzw. Eintrittsarbeiten vom Metall zum Halbleiter wesentlich sein, da eine makroskopische Modellsperrschicht so aufgebaut werden konnte, daß diese Effekte fortfallen. Die Elektroden wurden sperrfrei[2]) aufgebracht, so daß bei diesem Gleichrichter an das Metall eine jeweils relativ gut leitende Kupferoxydulschicht von etwa gleichem spezifischen Widerstande grenzt und die Schicht, die die Gleichrichtung bewirkt, zwischen diesen Cu_2O-Schichten liegt.

Fügt man diesen Bedingungen zwei weitere hinzu, so läßt sich eine Deutung der Unipolarität geben. Die erste Forderung ist die, daß die beiden Ladungsträgerarten verschiedene Beweglichkeit besitzen (c). Diese Annahme wird notwendig, um durch den fließenden Strom Raumladungen, d. h. Feldverzerrungen, auftreten zu lassen. Da im Cu_2O nur die Defektelektronen die Leitung übernehmen, ist diese Bedingung erfüllt. Die zweite Forderung besagt, daß es Arbeit kosten soll, ein Defektelektron aus einem Kupferoxydulmaterial mit hoher Störstellenkonzentration in ein solches von geringer Störstellenkonzentration zu bringen (d). Auch diese Forderung erscheint verständlich. Sie enthält implizit die Existenz einer Wechselwirkung zwischen den Defektelektronen und den Störstellen und ist mit der Aussage gleichwertig, daß zwischen zwei sich berührenden Cu_2O-Stücken verschiedener Leitfähigkeit eine Potentialdifferenz besteht. Sie ist übrigens in den von Waibel gebrachten Diskussionen, wenngleich in etwas anderer Form, schon ausgesprochen.

1) F. Waibel, Wiss. Veröff. Siemenswerk **15** 75, 1936.

1) Gleichrichter mit künstlicher Sperrschicht, d. h. vom Aufbau: Metall, isolierende Schicht, Halbleiter, sind nach H. Klarmann und J. Mühlenpfordt (Zeitschr. f. Elektrochemie **44**, 603, 1938) als eine Vielzahl von parallel geschalteten Detektoren aufzufassen.

2) W. Schottky und F. Waibel, Naturwiss. **20**, 297, 1932.

Je größer die Störstellenzahl, um so besser ist die Leitfähigkeit. Gemäß den Waibelschen Versuchen ist die Störstellenkonzentration in der Modellsperrschicht durch die Kurve n in Fig. 1 gegeben[1]). Nach Forderung d muß man deshalb für diese Schicht qualitativ einen Verlauf des Eigenpotentials gemäß Kurve e erwarten[2]). An den Elektroden sind die Potentialsprünge eingezeichnet, die einer etwaigen Eintritts- bzw. Austrittsarbeit an der Stelle Metall-Cu_2O entsprechen und der Einfachheit halber einander gleichgesetzt sind. Um also einen Ladungsträger (Defektelektron) von einer Elektrode zur anderen zu schaffen, muß man zunächst Arbeit leisten, die man dann wieder gewinnt.

Liegt an der Elektrode eine äußere Potentialdifferenz, so wird diese wegen der bekannten Leitfähigkeitsschichtung in der Zelle einen in Fig. 2 wiedergegebenen Verlauf *I* oder *II* zeigen, je nachdem in welcher Richtung sie angelegt ist. Die beiden Kurven 1 und 2 stellen die Summe aus dem äußeren Potential und dem Eigenpotential dar. Sie werden für ein gewisses Verhältnis der äußeren Potentialdifferenz zum inneren Potential in ihrem Verlauf besonders

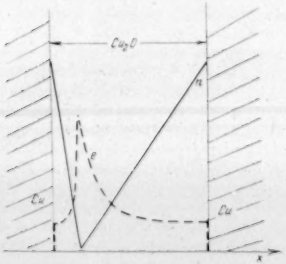


Fig. 1.

1) Wir brauchen die Wirkungsweise nur an dieser Modellsperrschicht zu betrachten, da sich die Überlegungen ohne weiteres auf den technischen Gleichrichter und auf den Detektor übertragen lassen. Dabei ist letzterer für eine rechnerische Darstellung besonders günstig.

2) Die Widerstandsschichtung ist nach Waibel exponentiell. Man darf – ebenfalls aus den Waibelschen Versuchen – schließen, daß zwischen der Leitfähigkeit und der Störstellenkonzentration ein ungefähr exponentieller Zusammenhang besteht; denn die Störstellenkonzentration wird linear mit der Schichtdicke ansteigen (als Folge der Herstellungsart). Die Potentialdifferenz zwischen zwei Schichten der Konzentrationen n und n_0 wird proportional $\ln n/n_0$ sein. Damit ergibt sich der ungefähre Verlauf des Eigenpotentials. Alle eben genannten Verhältnisse sind nur für die quantitative Durchführung wesentlich. Sie sind unwesentlich für das qualitative Bild.

unterschiedlich. In einem Falle (Kurve 1) muß ein Ladungsträger gegen eine höhere Potentialschwelle anlaufen als im anderen Falle (2). Diese Tatsache ist schon ein Gleichrichtereffekt, da die Anzahl der pro Sekunde von Elektrode zu Elektrode gelangenden Ladungsträger im Falle 2 größer als im Falle 1 ist (nur Elektronen von genügend hoher thermischer Energie können

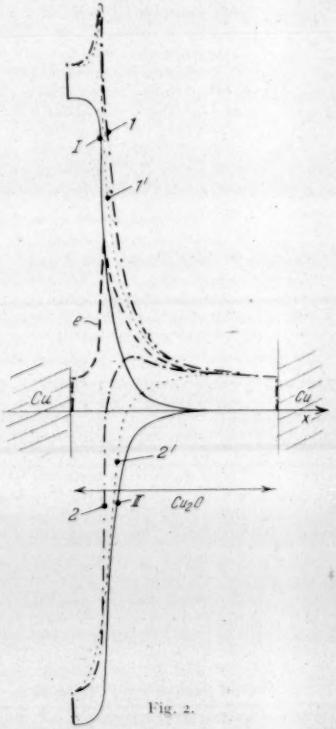


Fig. 2.

jeweils die Schwelle überschreiten). Diese Wirkung allein ist aber nicht ausschlaggebend. Sie ist zu geringfügig.

Die Änderung des Potentials mit dem Ort ergibt die Feldstärke. Aus den Kurven 1 und 2 folgt, daß im ersten Falle die in der Schicht des höchsten spezifischen Widerstandes herrschende Feldstärke gering ist. Im Falle 2 ist sie groß. — Die Unsymmetrie im Aufbau der Sperrschicht ist also wesentlich. — Infolge des Spannungseffektes (Forderung b) bricht also im zweiten Falle der Widerstand dieser Schicht zusammen. Da

die Defektelektronen sehr schnell weggezogen werden, bilden sich Raumladungen aus, die zu einer Feldverzerrung führen. Die Feldstärke wird sich dabei so einregeln, daß mit Hilfe des Spannungseffektes möglichst viele Schichten „kurzgeschlossen" werden. Der Widerstand der Zelle ist für diese Stromrichtung gering (Flußrichtung). Im Falle 1 dagegen ist die Feldstärke gerade an der Stelle des höchsten Widerstandes klein. Der Feldstärkeeffekt kann nicht wirksam werden. Eine gewisse Feldverzerrung mag auch entstehen, doch ist der Strom gemäß dem Widerstand der Schicht von geringster Leitfähigkeit begrenzt (Sperrichtung). Der Feldstärkeeffekt verursacht gewissermaßen in Zusammenwirkung mit den anderen Forderungen eine Art Steuerung: In der Flußrichtung werden also die Schichten höheren Widerstandes kurzgeschlossen, da sie in Gebiete hoher Feldstärke zu liegen kommen. In der Sperrichtung dagegen werden Schichten von sehr hohem spezifischem Widerstand nur mit kleinen Feldstärken belastet, der Feldstärkeeffekt kann nicht wirksam werden[1]).

Der entwickelte Mechanismus gibt die Polarität des Cu_2O-Gleichrichters richtig wieder. Die quadratische Charakteristik für kleine Spannungen, die verschiedenen Temperaturabhängigkeiten von Fluß- und Sperrwiderstand, sowie die Existenz einer maximalen Betriebsspannung lassen sich qualitativ verstehen. Der notwendige Maximalwert des Eigenpotentials muß in der Größenordnung von Bruchteilen eines Voltes liegen, einem Wert, der auch vom Standpunkt der Halbleitertheorie aus durchaus verständlich ist.

Für den Fall des Detektors läßt sich eine analoge Überlegung anstellen. Das inhomogene Feld wird dabei durch die geometrische Anordnung bedingt. Der Mechanismus ähnelt im übrigen auch dem Vorgange, der bei der Unipolarität einer Funkenstrecke: Spitze gegen Platte, eine Rolle spielt.

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Überlegungen steht der Vorschlag, die Wechselwirkung zwischen Störstellen und (Defekt-)Elektronen nicht als Assoziation zu einer Art Dipole zu behandeln[1]), sondern ihre energetische Verkettung – nach einem Vorschlag von C. Wagner[2]) – in ähnlicher Weise zu berücksichtigen wie die Verkopplung der positiven und negativen Ionen in der Debye-Hückelschen Theorie der starken Elektrolyte[3]). Man wird sich dazu die Störstellen als Zentren einer Ladungsart vorstellen und statistisch gleichmäßig über den Halbleiter verteilt denken. Die Leitungselektronen stellen die dazwischenliegenden anderen Ladungen dar. Der Waibelsche Spannungseffekt kann dann als Analogon zum Wienschen Spannungseffekt aufgefaßt werden. Eine rechnerische Behandlung des Problems folgt später.

1) Diesen reinen Spannungseffekten können sich natürlich noch thermische Effekte überlagern, die aber nicht ausschlaggebend sind.

1) W. Schottky und F. Waibel, Physik. Zeitschrift **34**, 858, 1933, und **36**, 912, 1935.

2) H. Dünwald und C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22**, 222, 1933.

3) P. Debye, H. Hückel, siehe H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig 1932.

Berlin-Siemensstadt, November 1938.

(Eingegangen 19. August 1938, endgültige Fassung 8. November 1938)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

E. Eckert, Messung der Gesamtstrahlung von Wasserdampf und Kohlensäure in Mischung mit nichtstrahlenden Gasen bei Temperaturen bis zu 1300° C. VDI-Forschungsheft 387. Din A 4. 20 S. Mit 31 Abb. Berlin 1937. VDI-Verlag G. m. b. H. RM 5.— (VDI-Mitglieder RM 4.50).

Die Wärmeabgabe von den Rauchgasen an die Wandung in Dampfkesseln, industriellen Öfen, Verbrennungsmotoren erfolgt nicht nur durch Konvektion und Leitung, vielmehr ist die Kenntnis der von Wasserdampf und Kohlensäure ausgehenden Wärmestrahlung für die Berechnung des gesamten Wärmeaustausches von erheblicher Bedeutung. Bisher lagen nur Versuche über die Gesamtstrahlung der beiden reinen Gase vor, während in Wirklichkeit Kohlensäure und Wasserdampf stets mit nichtstrahlenden Gasen (vor allem Stickstoff) vermischt auftreten. In dem vorliegenden Heft wird über Messungen der Gesamtstrahlung dieser Gasgemische berichtet. Dabei zeigen sich zwischen Wasserdampf und Kohlensäure wesentliche Unterschiede in ihrem Verhalten bei verschiedenen Schichtdicken der strahlenden Gasgemische. Die Ergebnisse der Messungen sind so zusammengefaßt, daß nunmehr die Grundlagen für eine genaue Berechnung der Gasstrahlung in Öfen usw. vorhanden sind. A. Naumann

P. Jordan, Die Physik des 20. Jahrhunderts. 8°. X und 159 S. Braunschweig 1938. Friedr. Vieweg & Sohn. RM 4.80, geb. RM 5.90.

Jordans für den Nichtphysiker bestimmte Einführung in die Grundgedanken der klassischen und der Quantenphysik liegt hier in 2. Auflage vor. Das Buch ist bereits bei seinem ersten Erscheinen ausführlich besprochen worden (Physik. Zeitschr. **38**, 70, 1937). Die neue Auflage ist ein unveränderter Abdruck der ersten. Hinzugekommen ist nur ein Anhang. Er gibt in 16 Seiten eine kurze Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse der Höhenstrahlforschung und ihrer Bedeutung besonders für die Erforschung der Elementarbausteine der

Materie, und weiter einen Einblick in die kosmologischen Gedanken über das Alter der Welt, die sich an die Entdeckung der Flucht der Spiralnebel anknüpfen. Die beiden kurzen Abschnitte sind mit dem gleichen pädagogischen Geschick geschrieben wie die übrigen Kapitel des Buches. Obgleich sie mit ihnen nur in einem sehr lockeren Zusammenhang stehen, erfüllen sie ihr Ziel, „die heute bewegtesten und lebendigsten Arbeitsgebiete der physikalischen Forschung vorzuführen", ebensogut wie das ganze Buch die seine, auch dem interessierten Nichtphysiker einen Einblick in die Grundgedanken der modernen Physik zu geben. Ernst Zimmer

W. Uyterhoeven, Elektrische Gasentladungslampen. Unter Mitarbeit von K. W. Hess. Gr.-4°. IX u. 364 S. Mit 214 Abb. Berlin 1938. Julius Springer. Geb. RM 36.40.

Entsprechend der immer mehr an Bedeutung wachsenden Verwendung von Gasentladungslampen für Beleuchtungszwecke stellt sich der Verfasser die Aufgabe, das Gesamtgebiet dieses technischen Zweiges zusammenfassend so darzustellen, daß es auch dem Ingenieur ohne eingehendere Kenntnis des physikalischen Schrifttums möglich ist, ein tieferes Verständnis der Vorgänge zu gewinnen, die zur Strahlungsaussendung führen. Verfasser ist dazu besonders gut in der Lage, da er mitten in der Entwicklung der Gasentladungslampen steht. Ausgehend von den Eigenschaften der Elektronen, Atome und Ionen, werden die allgemeinen Gesetze der Gasentladung beschrieben und abgeleitet. Die Glimmentladung, Zündvorgänge, die verschiedenen Erscheinungen an den Elektroden, die Unterschiede von Gleich- und Wechselstrombetrieb werden besprochen. Die für die Lichterzeugung wichtigen Erscheinungen in der positiven Säule werden ausführlicher dargestellt. Sowohl die Diffusionstheorie der Niederdruckentladung wie die thermische Theorie der Hochdruckentladung werden behandelt und an Beispielen erläutert. Entsprechend dem Charakter des Buches handelt es sich hier allerdings nur um eine erste Einführung. In einem mehr technischen Teil werden die einzelnen Typen von fabrikatorisch hergestellten Lampen beschrieben (im wesentlichen nur die europäischen). Hauptsächlich sind die *Na*-Lampen, *Hg*-Niederdruck-, -Hochdruck- und -Höchstdrucklampen (die neueste Form von *Hg*-Lampen mit einem *Hg*-Druck bis zu 100 Atm.) in ihrem jetzigen technischen Stand dargestellt. Oszillogramme erläutern den Wechselstrombetrieb. Auf Einzelheiten der Herstellung und auf Materialfragen wird nicht eingegangen. Auch die lichttechnischen Einheiten, Meßmethoden und die physiologischen Eigenschaften unseres Auges einschließlich der Farbenlehre sind nicht vergessen. Ein leider nicht sehr ausführliches Literaturverzeichnis beschließt das Buch.

Überblickt man das Buch als Ganzes, dann muß gesagt werden, daß es dem Verfasser sehr gut gelungen ist, die im vorliegenden Fall gewiß nicht leichte Brücke von der Darstellung der theoretischen Erkenntnis zur technischen Anwendung zu schlagen. Durch eine geschickte Auswahl der Tabellen und Figuren und durch Anführung von Beispielen werden die theoretischen Ausführungen erläutert. Ganz besonders geglückt scheint mir in dieser Hinsicht die vollständig durchgerechnete Energiebilanz einer bestimmten *Ne*-Niederdruckentladung in § 43. Diese starke Verknüpfung mit den Anwendungen, das entsprechende Zurücktreten rein theoretischer Ausführungen und alleinige Ausrichtung auf Beleuchtungszwecke dürfte den Hauptunterschied gegenüber den bekannten Büchern von Engel und Steenbeck ausmachen. Dadurch, daß fast voraussetzungslos die Grundlagen der kinetischen Wärmetheorie, der Quantentheorie, der Theorie der Spektren erst kurz erläutert werden, die theoretischen und technischen Dinge in gleichem Maße Darstellung finden und als Anwendung nur die Beleuchtung behandelt ist, macht das Buch einen in sich sehr geschlossenen Eindruck. Freilich werden in dem ersten Teil des Buches und auch weiterhin dem Physiker viele Dinge bekannt und ihm die ganze Darstellung als Einführung in das Gebiet der Gasentladungen leicht vorkommen, während andererseits manche Ausführungen für einen Techniker reichlich schwer sein dürften. Sie sind deswegen auch besonders gekennzeichnet. Diese Schwierigkeit der Darstellung für einen größer gezogenen Leserkreis ist bei dem hier behandelten Gegenstand wohl prinzipieller Natur. Wenn allerdings auf der einen Seite die verschiedenen Wellenlängen erläutert werden und der Strahlengang eines Spektroskops in einer besonderen Figur dargestellt wird und auf der anderen Seite im Anhang Wellenfunktionen abgeleitet werden, so ist hier des Guten doch zuviel getan. Auf eine Kleinigkeit sei noch hingewiesen: Es ist natürlich nicht möglich, die Ungültigkeit der Auswahlregeln bei Elektronenstoßanregung dadurch zu erklären, daß anderenfalls ein bestimmtes Niveau nicht direkt angeregt werden kann (S. 68).

Um es noch einmal zusammenzufassen, der Hauptvorzug des klar geschriebenen und im wesentlichen druckfehlerfreien Buches besteht darin, die wesentlichsten theoretischen Erkenntnisse, die Gasentladungen betreffend, prägnant ohne zuviel Beiwerk erläutert, die Beziehungen zu den Anwendungen und dem augenblicklichen Stand der Lampentechnik dargestellt zu haben. Ich wünsche dem Buche seinen verdienten Erfolg. F. Rößler

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Winterhalbjahr 1938/39

Technische Hochschule Danzig. **Buchwald:** Quantenmechanik, 4; Übungen, 14tägig, 1 g; Theorie des Atomkerns (Kernphysik II), 14tägig, 1; Arbeiten für Fortgeschrittene, 12; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene (mit **Kössel**), 8; Physikalisches Kolloquium (mit **Kössel**), 1 g. — **Kossel:** Experimentalphysik: Wärme, Optik, Elektrizität, 4, Ergänzungen, 1; Ausgewählte Fragen der Metallelektronik, 1; Kleines physikalisches Praktikum, 4 und 3; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene II, 12, für Elektrotechniker, 4. — **König:** Übungen zur Atomphysik, 2; Einführung in das kleine physikalische Praktikum, 1; Photographisches Praktikum, 4; Wissenschaftliche Photographie, 2. — **N. N.:** Handfertigkeitspraktikum, 4; Demonstrationspraktikum für Studierende des höheren Lehramtes, 2; Korpuskularstrahlen II, 1. —

Universität Frankfurt a. M. **Czerny:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Wärmestrahlung (experimentell), 1; Physikalisches Kolloquium (mit **Madelung**), 14tägig, 2; Physi-

kalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 4; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit Dänzer), tägl. — **Madelung:** Mechanik I: Massenpunkte und starrer Körper, 4, Übungen, 1; Quantentheorie II, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Dänzer:** Höhere Experimentalphysik: Mechanik und Wärmelehre, 3; Seminar über Kernphysik (mit Gentner), 2; Physikalisches Praktikum für Mediziner, 2, für Pharmazeuten, 2. — **Gentner:** Experimentelle Kernphysik II, 1. — **Seddig:** Physik der Nachrichtenmittel I, 2; Praktikum der angewandten Physik, 3; Kleines elektrotechnisches Praktikum (mit O. Schäfer), 3 und 6; Großes elektrotechnisches Praktikum (mit O. Schäfer), halbtägig; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit O. Schäfer), tägl.; Kolloquium über angewandte Physik (mit O. Schäfer), 14tägig, 2; Photographisches Praktikum, 4 und 8. — **Rajewsky:** Physik der Röntgenstrahlen, $2^1/_2$; Moderne Biophysik: Ausgewählte Kapitel, 1; Kolloquium über Biophysik und medizinische Physik (mit H. Schaefer), 1; Selbständige Arbeiten für Physiker und Mediziner, ganz- und halbtägig; Biophysikalisches Seminar: Der Staub, 2; Biologisches Kolloquium (mit Felix, Külz und Wezler), 2. — **O. Schäfer:** Wechselstromtechnik II: Generatoren und Transformatoren, 2; Elektronenröhren, 1. — **Gramberg:** Ausgewählte Kapitel aus der Technischen Physik, nach Verabredung. — **H. Schaefer:** Höchstspannungseinrichtungen in Wissenschaft und Technik, 1. — **Linke:** Allgemeine Meteorologie, 2; Meteorologisch-optische Erscheinungen, 1; Meteorologisch-geophysikalisches Kolloquium (mit Mügge und Baur), 2; Leitung selbständiger Arbeiten, halbtägig. — **Mügge:** Theoretische Meteorologie II: Allgemeine Dynamik, 2; Methoden der geographischen Bodenforschung, 1; Wetterbesprechungen, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten für Fortgeschrittene, halbtägig. — **Baur:** Vektorrechnung mit Anwendungen auf die theoretische Meteorologie, 1. —

Universität Graz. N.N.: Optik, 4; Proseminar für theoretische Physik, 1; Seminar für theoretische Physik, 2; Experimentalphysik, 5. — **Rumpf:** Besprechung physikalischer Fragen (mit Priebsch), 1; Einführung in die Experimentalphysik I: Mechanik, Optik, Wärme, 5, Mathematische Ergänzungen, 1; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Priebsch), 4, II, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend. — **Székely:** Der Aufbau der Atomkerne, 2. — **Priebsch:** Ausgewählte Kapitel aus der Wehrphysik, 1. — **Leitinger:** Didaktik und Methodik des physikalischen Unterrichtes, 2. — **Wegener:** Meteorologie, 4; Einführung in die Geophysik, 1. —

Technische Hochschule Graz. **Kohlrausch:** Physik I: Optik, 4, II: Wärmelehre, 4, IV: Aufbau der Materie, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus den Gebieten der chemischen Physik, 20; Physikalisches Praktikum, 6 und 2. —

Technische Hochschule Hannover. **Bartels:** Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum I, II, III, 4; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, ganz- und halbtägig; Ausgewählte Kapitel aus der physikalischen Optik, 2. — **Hinzpeter:** Physik: Mechanik, Akustik, Wärme, 2; Die künstliche Umwandlung der Atome, 1. — **v. Meyeren:** Aufbau der Materie, 2. — **Schlomka:** Thermodynamik, 3, Übungen, 2; Quantentheorie, 1; Seminar: Atomistik der elektrischen Erscheinungen, 1. — **Seilkopf:** Flugmeteorologie, 2. — **Hase:** Maschinenmeßkunde II, 2; Geometrische Optik für Physiker und Vermessungs-Ingenieure, 1; Strahlungsmessung, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten im Institut für technische Physik, nach Vereinbarung. — **Kruse:** Hochfrequenzphysik und Hochfrequenztechnik II: Ausbreitung elektromagnetischer Wellen, Antennen, Modulation, Demodulation, Empfänger, 2; Die Elektronenröhre II: Anwendung, Probleme in der Schaltung, 1; Hochfrequenzpraktikum für Fernmelde-Ingenieure, 4, für Starkstrom-Ingenieure, 3; Arbeiten im Hochfrequenzlaboratorium für Fortgeschrittene, halb- und ganztägig. —

Universität Innsbruck. **Lerch:** Experimentalphysik I, 5; Physikalisches Praktikum (mit Tagger), 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener (mit Steinmaurer), 10. — **March:** Theorie der Wärme, 4; Relativitätstheorie, 1; Seminarübungen, 2. — **Sonvico:** Wechselstromtechnik, 2 g. — **Tagger:** Theorie und Praxis elektrischer Meßinstrumente, 2. — **Steinmaurer:** Mechanik und Akustik, 3. — **Oberguggenberger:** Einführung in die sphärische Astronomie, 4; Seminarübungen, 2; Praktische Arbeiten für Fortgeschrittene, 5. — **Wagner:** Grundriß der Aerologie, 3; Sonnenstrahlung und meteorologische Optik, 2; Besprechung wissenschaftlicher Arbeiten, 1; Wissenschaftliche Arbeiten Fortgeschrittener, 10. — **Ekhart:** Grundlagen der Flugmeteorologie, 1. —

Technische Hochschule Karlsruhe. **Bühl:** Experimentalphysik: Optik, Elektrizitätslehre, 3; Höhere Experimentalphysik, 2; Kleines Physikalisches Praktikum, 6; Physikalisches Praktikum, 8, Oberstufe (mit Volkmann), halbtägig, für Maschineningenieure, 3, für Elektroingenieure, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten im physikalischen Institut, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium (mit Wolf und Volkmann), 14tägig, 1 g. — **Wolf:** Theoretische Physik: Wärme und Statistik, 4; Ausgewählte Kapitel aus der höheren Optik, 1; Theoretisch-Physikalisches Seminar, 1 g; Zeitschriften-Kolloquium, 1; Physikalisches Praktikum: Oberstufe, halbtägig; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Volkmann:** Magneto- und Elektrooptik, 2; Grundlagen zur praktischen physikalischen Arbeit, 1, Oberstufe, 1. — **Quade:** Theorie der Wechselströme: Stationäre und Ausgleichsvorgänge, komplexe Rechnung, mit Übungen, 3. — **Peppler:** Allgemeine Meteorologie: Energiequellen, Temperatur, Luftdruck, Wasserdampf, 3 g; Flugmeteorologie, 1 g; Meteorologische Übungen, 1; Das künstliche Klima in Städten und Wohnräumen, 1 g. —

Technische Hochschule München. **Zenneck:** Experimentalphysik II: Magnetostatik, Elektrostatik, Elektrische Ströme, Elektromagnetisches Feld, Elektromagnetische Schwingungen, Ionen und Elektronen, Elektrooptik, 4; Ausgewählte Kapitel aus der Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit v. Angerer), halbtägig; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten (mit Goubau), tägl. — **Frank:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Elektrizität, 4; Angewandte Physik, einschließlich Elektrotechnik I, 1, Übungen, 2; Physikalische Übungen für Landwirte, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus Physik, tägl. — **Meissner:** Technische Physik II: Anwendungen der Elektrizitätslehre und der Optik, 3; Technisch-physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung

wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der technischen Physik, tägl. — **Ammann:** Kinematographie I. — **v. Angerer:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene II: Festigkeitslehre, Wärmelehre, Physik und Technik des Hochvakuums, 2. — **Goubau:** Ausgewählte Kapitel der Elektronenphysik, 1. — **Schnaidt:** Meteorologie und Klimatologie, 2. —

Technische Hochschule Prag. N. N.: Physik: Reine Mechanik, 5; Physikalisches Praktikum, 3 und 6; Technische Physik, 3. — **Lichtenecker:** Physik, 3; Grundzüge der theoretischen Physik: Atomphysik, 2. — N. N.: Wärmelehre der Gase, 2. —

Universität Wien. **Schweidler:** Experimentalphysik I, Demonstrationsergänzung, 1; Mittelschul-Experimentier-Praktikum für Lehramtskandidaten, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl.; Besprechung neuerer Arbeiten, 1. — **Haschek:** Experimentalphysik I, 5; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten I und II, 6, für Vorgeschrittene, 10; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. — **Kirsch:** Atombau, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl.; Einführung in wissenschaftliche Arbeiten (mit Stetter und Mattauch), tägl. — **Stetter:** Physik III, 5. — **Flamm:** Theoretische Optik, 5; Seminar für theoretische Physik, 1; Proseminar für theoretische Physik, 1. — **Ortner:** Radioaktivität, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im Radiuminstitut, tägl. — **Ettenreich:** Theorie der Elektronenröhren, 2. — **Mattauch:** Isotopie und Atomkern, 2. — **Sexl:** Kugelfunktionen, 1. — **Sirk:** Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 4, Übungen, 2; Einführung in die Vektoranalysis, 2, Übungen, 2. — **Hauer:** Physikalische Laboratoriumstechnik für Mediziner, 3. — **Bauer:** Bandenspektren und Smekal-Raman-Effekt, 2; Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Rechenübungen, 1. — **Seidl:** Röntgenstrahlen, 2. — **Karlik:** Physikalische Probleme bei der Verwendung des Radiums in der Medizin, 2. — **Schober:** Licht- und Beleuchtungstechnik, 3, Übungen, 1; Strahlenoptik (Geometrische Optik), 3. — **Ficker:** Allgemeine Meteorologie, 3, Übungen, 2. — **Lauscher:** Physik des festen Erdkörpers, 1. —

Technische Hochschule Wien. **Mache:** Physik: Optik, Wärmelehre, 2; Experimentalvorlesung über Elektrizität und Magnetismus, 3; Wellenoptik (Physikalische Optik), 2; Physikalisches Praktikum II (mit Aigner und Schober), 30; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene, 43; Die naturwissenschaftlichen Grundlagen unseres Weltbildes (mit Grengg und Weese), 1. — **Flamm:** Physik: Elektromagnetische Lichttheorie, 2; Strahlenoptik (Geometrische Optik), 2; Elektromagnetische Lichttheorie, 2; Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Physikalische Rechenübungen, Ergänzung, 1; Physikalisches Seminar, 1. — **Aigner:** Physik, 3; Hochfrequenzphysik, Elektroakustik und Elektrooptik, Tonfilm und Fernsehen, 3. — **Ettenreich:** Theorie der Elektronenröhren, 2. — **Bauer:** Wellenmechanische Theorie der Bandenspektren, 2; Physikalische Statistik, 1. — **Hofbauer:** Wärmeaustausch, 2. — **Regler:** Einführung in die Röntgenphysik, 2. — **Schmid:** Physikalische Chemie für Physiker, 1. — **Schober:** Beleuchtungstechnik, 3, Übungen, 1. — **Schedler:** Wetter- und Klimalehre für Ingenieure, $1^1/_2$. —

Die Vorlesungsverzeichnisse der Universitäten Bonn, Göttingen und Königsberg wurden nicht zur Verfügung gestellt.

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ing. Walter Krabbe für Chemie, an der Universität Breslau Dr. Wilhelm Specht für Mathematik, an der Universität Budapest Dr. Paul Gombás für Theorie der Festkörper.

Ernannt: Dozent Dr. Otto Erbacher zum Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem, der Dozent für Physik an der Universität Marburg Dr. Eckhart Vogt zum a. o. Professor ebenda, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Universität Leipzig Dr. Johannes Scheiber zum a. o. Professor für chemische Technologie ebenda, der Dozent für Chemie an der Universität Leipzig Dr. Heinrich Carlsohn zum a. o. Professor ebenda, der Honorarprofessor für Ölgeologie an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Alfred Bentz zum kommissarischen Vorsitzenden der Deutschen Gesellschaft für Mineralölforschung, der ord. Professor der Medizinischen Chemie an der Universität Szeged Dr. Albert Szent-Györgyi in gleicher Eigenschaft an die Universität Lüttich, der Dozent für spezielle organische Chemie an der Universität Halle Dr. Theodor Lieser zum a. o. Professor daselbst.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor für Bauelemente des Luftfahrzeuges an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Herbert Wagner.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Chemie und Technologie der seltenen Elemente, sowie Stereochemie und Magnetochemie an der Forstlichen Hochschule Hannover/Münden und Honorarprofessor an der Universität Göttingen Dr. Edgar Wedekind in Erfurt.

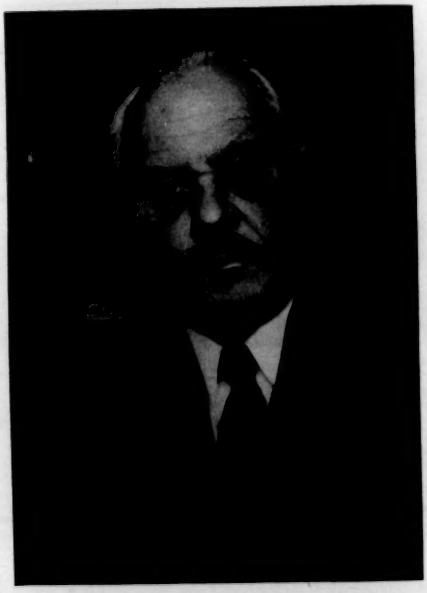
Deutsche technische Hochschule Brünn (Brno). Die Verlegung dieser Hochschule nach Linz (Oberdonau) ist in Aussicht genommen.

Nachtrag

zu „Die Entwicklung und die Fortschritte in der Frage der Größen- und Ladungsbestimmung von Einzelteilchen (Zur Frage des Elementarquantums der Elektrizität)[1]." Von Felix Ehrenhaft. Es ist übersehen worden anzugeben, daß bei den auf S. 683 in den Tabellen IV bis VI angegebenen 5 Selenteilchen die Messung der Fall- und Steigzeiten sowie das Niederschlagen von E. Reeger durchgeführt wurde. Die Auswertung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Ebenso sind die auf S. 679 Fig. 2 zitierten Goldprobekörper seinerzeit von E. Reeger gemessen worden.

[1]) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **39**, 673, 1938.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. III. Vj. 1938. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany



A. Sommerfeld

ARNOLD SOMMERFELD

ZUM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAG

AM 5. DEZEMBER 1938